



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a presión atmosférica en la combustión de gas ácido

Autor

Aitor Peláez Casado

Director

Juan Manuel Colom Díaz

Ponente

Dra. M^a Ujué Alzueta Anía



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Aitor Peláez Casado

con nº de DNI 73130820C en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Estudio de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a presión atmosférica en la combustión de gas ácido

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 21 de Junio de 2017

Fdo: Aitor Peláez Casado

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a Juan Manuel Colom por su atención, sugerencias y ayuda prestada durante la total realización de este trabajo fin de grado.

Agradecer también a la Doctora M^a Ujué Alzueta por sus consejos y consideración.

A mi familia, por apoyarme y darme ánimos durante todos estos años.

Índice

1 Introducción y objetivos.....	1
2 Antecedentes	2
2.1 Oxidación de H ₂ S	2
2.2 Oxi-combustión	3
2.3 Biogás	4
3. Metodología experimental	6
3.1 Descripción del sistema experimental	6
3.2 Planteamiento de los experimentos	7
4 Análisis de resultados	11
4.1 Oxidación de H ₂ S	11
4.1.1 Experimentos 1 y 2	11
4.1.2 Experimento 3	12
4.2 Oxidación de CH ₄	13
4.2.1 Experimentos 4, 5 y 6.....	13
4.3 Oxidación de CH ₄ y H ₂ S	16
4.3.1 Experimento 7	16
4.3.2 Experimento 8	18
4.3.3 Experimento 9	20
5 Modelado cinético.....	23
5.1 Software y modelos utilizados.....	23
5.2 Comparación entre resultados experimentales y de simulación	23
6 Conclusiones.....	31
7 Bibliografía.....	32
Anexo A. Metodología experimental.....	34
A.1 Instalación experimental.....	34
A.2 Sistema de alimentación	34
A.2.1 Gases.....	35
A.2.2 Borbotador	36
A.2.3 Controladores de flujo másico	38
A.2.4 Medidor de caudal volumétrico (Burbujímetro).....	38
A.2.5 Conducciones.....	39
A.3 Sistema de reacción	40
A.3.1 Reactor.....	40
A.3.2 Horno	40
A.3.3 Sistema de control de temperatura.....	41

A.4 Sistema de detección y análisis de gases	43
A.4.1 Condensador y portafiltros	43
A.4.2 Micro-Cromatógrafo de gases	44
A.4.3 Analizador de gas (CO/CO ₂)	45
A.4.4 Analizador de gas (SO ₂)	45
Anexo B. Procedimiento experimental	46
B.1 Preparación de los equipos	46
B.2 Realización de los experimentos	46
Anexo C. Resultados experimentales parciales.....	48
C.1 Oxidación de H ₂ S.....	49
C.1.1 Experimento 1	49
C.1.2 Experimento 2.....	50
C.1.3 Experimento 3.....	51
C.2 Oxidación de CH ₄	52
C.2.1 Experimento 4.....	52
C.2.2 Experimento 5	53
C.2.3 Experimento 6.....	54
C.3 Oxidación de CH ₄ y H ₂ S.....	55
C.3.1 Experimento 7	55
C.3.2 Experimento 8.....	56
C.3.3 Experimento 9.....	57
Anexo D. Software Chemkin-Pro.....	58
D.1 Introducción	58
D.2 Estructura del programa.....	58
Anexo E. Mecanismo de reacción.....	60
E.1 Mecanismo de reacción.....	60
E.2 Reacciones.....	60

1 Introducción y objetivos

El gas natural (GN) es una fuente esencial de energía para aplicaciones industriales, residenciales, comerciales y específicamente, para producción de electricidad. También se utiliza como materia prima para la producción de polímeros y plásticos. Los sectores importantes de la industria de GN incluyen la perforación de pozos y extracción del gas, almacenaje y transporte, la licuefacción y posterior vaporización.

El GN convencional se obtiene de pozos de petróleo en tierra y en alta mar. El reciente desarrollo tecnológico del *fracking* o fractura hidráulica ha permitido la extracción de mayores cantidades de gas pizarra o gas esquisto (*shale gas*), un tipo de gas natural que se encuentra enquistado sobre formaciones rocosas subterráneas.

Generalmente, el GN sale acompañado de impurezas como sales, salmueras y gases corrosivos como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2). El componente principal del GN es el gas metano (CH_4) pero, comúnmente, contiene otros hidrocarburos livianos: etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}), y en menor cantidad algunos hidrocarburos pesados [1].

Dependiendo del yacimiento, las fracciones de CO_2 y H_2S varían entre el 0 y el 30% del gas natural. El H_2S es tóxico y sus productos de combustión (especialmente el trióxido de azufre (SO_3)) pueden causar graves problemas de corrosión. A su vez, el CO_2 disminuye el poder calorífico del gas. Estos problemas junto a otros como olores molestos o emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida hacen necesaria la utilización de procesos de purificación previos a la utilización del gas [2].

Los procesos encargados de eliminar el H_2S y el CO_2 del gas natural se denominan procesos de endulzamiento. Entre los distintos métodos existentes destaca el proceso de endulzamiento con aminas basado en la absorción química. Es uno de los procesos más eficientes y más utilizados en la actualidad [3].

Sin embargo, procesos de purificación como el anterior pueden resultar muy costosos pudiendo hacer la utilización del gas inviable económicamente. Por ello, se está planteando el posible uso directo de estos gases combustibles que contienen H_2S sin limpieza previa [4].

En este contexto, este trabajo fin de grado pretende estudiar la oxidación del sulfuro de hidrógeno en presencia de metano en condiciones bien controladas en un reactor de fase homogénea a presión atmosférica. Para ello, se medirá primeramente la conversión del H_2S y del CH_4 por separado para después estudiar los resultados de su interacción. Todo ello se realizará en un amplio rango de temperaturas y con diferentes concentraciones de oxígeno. Los resultados obtenidos permitirán evaluar el posible aprovechamiento de gases combustibles con alta presencia de H_2S , determinar las condiciones óptimas de operación para la combustión de este gas y evaluar la influencia del H_2S en el proceso de oxidación.

2 Antecedentes

2.1 Oxidación de H₂S

Aunque existen muchos estudios sobre el impacto generado por las especies sulfuradas durante la combustión, la oxidación del sulfuro de hidrógeno sigue siendo poco conocida debido al frecuente uso de tratamientos de limpieza, dada la naturaleza tóxica del compuesto.

Zhou y cols. [5] llevaron a cabo estudios de oxidación de H₂S en concentraciones comprendidas entre 100 y 520 ppm en un reactor de flujo de cuarzo a presión atmosférica. Para distintas concentraciones de oxígeno (200 a 1000 ppm) y temperaturas comprendidas entre 950 y 1150 K se observa que, a medida que la atmósfera se vuelve más oxidante, se favorece la oxidación del H₂S ocurriendo a menores temperaturas. Todos los estudios se realizaron en condiciones oxidantes. No realizaron estudios en condiciones estequiométricas y reductoras debido a la excesiva aparición de azufre elemental en esas condiciones. Se muestra también una elevada selectividad a H₂ (hasta un 40%) incluso en las condiciones más oxidantes.

El proceso Claus de recuperación de azufre se emplea en el tratamiento de las corrientes de gas ácido. Este proceso utiliza la oxidación del H₂S en un horno de reacción, además de un proceso de conversión realizado sobre catalizadores de alúmina en convertidores. La combustión controlada con aire sigue la reacción $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mientras que el SO₂ resultante reacciona con el H₂S restante para formar azufre y vapor de agua siguiendo la reacción $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$. La eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus es sólo del 94% por lo que se necesita una unidad de tratamiento del gas residual (UTGR) con la que se consigue una eficiencia mayor al 99.8% [6].

Por otra parte, la información sobre la interacción del H₂S con hidrocarburos (CH₄) es también escasa. Debido a una propiedad esencial de los hidrocarburos combustibles como es la autoignición, causante de fallos y daños en motores, es necesario comprender los efectos que puede ocasionar la presencia del H₂S en el gas natural.

Experimentos realizados en una máquina de compresión rápida (*Rapid Compression Machine*) trabajando en un rango de temperaturas entre 930 y 1050 K y a una presión de entre 30 y 80 bar en condiciones oxidantes muestran que la adición de un 1% de H₂S al CH₄ reduce el tiempo de retardo de autoignición en un factor de 2. Al contrario que ocurre con la adición de NO₂ al CH₄, la adición de H₂S al CH₄ no cambia los canales de oxidación del hidrocarburo cualitativamente [7]. Sin embargo, su interacción con H₂/O₂ inicia su oxidación con la reacción $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{SH} + \text{HO}_2$ para después promover la oxidación del CH₄ con la reacción $\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{OH}$.

Otros experimentos llevados a cabo en un reactor de flujo laminar a 50 bar y a unas temperaturas entre 600 y 900 K en condiciones reductoras y estequiométricas ($\lambda=0,04$ y $\lambda=0,9$ respectivamente) también muestran que el H₂S promueve la oxidación del CH₄ [8]. El H₂S comienza a reaccionar a 650 K en condiciones reductoras. A esta temperatura, aproximadamente se consume un 6% de oxígeno y el principal producto es

SO₂. Por encima de 750 K, el H₂S se consume completamente. El SO₂ sigue siendo el principal producto de oxidación incluso a altas temperaturas, ya que la conversión del metano es muy baja en estas condiciones. En condiciones estequiométricas, alrededor del 40% del H₂S se consume a 600 K. La oxidación del 10% del metano ocurre a 775 K. La conversión del CH₄ es también baja, siendo el SO₂ el principal producto de oxidación [8].

2.2 Oxi-combustión

La oxi-combustión o combustión usando oxígeno es una tecnología prometedora para abordar los problemas relacionados con el uso del gas ácido y ha recibido atención últimamente, siendo aplicable a centrales eléctricas para la captura de CO₂ [9].

En el proceso de oxi-combustión, el combustible se quema con oxígeno puro donde además se añade un diluyente para moderar la temperatura. Los diluyentes empleados habitualmente son CO₂, agua (H₂O) o una mezcla de los dos. Los gases procedentes de la combustión contienen principalmente CO₂ y H₂O. Después de atravesar la turbina para la generación de electricidad, el agua puede extraerse fácilmente mediante condensación mientras que el dióxido de carbono puede recogerse o usarlo para la llamada recuperación optimizada de petróleo (EOR). Este proceso consiste en la inyección de CO₂ a alta presión en los yacimientos donde el petróleo ya no puede extraerse por métodos convencionales. El CO₂ es miscible con el petróleo y resulta menos caro que otros disolventes adecuados para este proceso. Cuando el gas es inyectado, este arrastra el petróleo que se encuentra en las rocas porosas haciendo posible su extracción. La EOR empleando CO₂ como disolvente es idónea para petróleos de baja densidad debido a que el CO₂ es más soluble con hidrocarburos ligeros [10].

En la Figura 2.1 aparecen tres versiones distintas de un ciclo genérico de potencia de gas similar a un ciclo de oxi-combustión. El aire (a), el CO₂ (b), o el H₂O (c) se comprimen hasta una presión de 40 atm para introducirse en la cámara de combustión. En dicha cámara, el gas ácido (en los casos de oxi-combustión también O₂) se introduce y se quema hasta alcanzar los 1500 K a la entrada de la turbina. En la turbina, el gas se expande hasta una presión de 1 atm y una temperatura de 750 K para después enfriarse en un generador de vapor con recuperación de calor (*Heat Recovery Steam Generator*) que alimenta una turbina de vapor. En los ciclos de oxi-combustión (b, c), los gases de combustión entran en un condensador donde todo el agua es condensada y extraída. La corriente de gases resultante es una mezcla de CO₂ y otras especies no condensables que se utilizará en la EOR. Parte del diluyente (CO₂ o H₂O) se recircula a la cámara de combustión.

Entre los principales beneficios esperados de la oxi-combustión de gas ácido con EOR para generar electricidad se encuentran: la reducción de la corrosión producida por los productos azufrados de combustión (atmósfera sin exceso o leve exceso de O₂) y, gracias al beneficio generado por la EOR, la posibilidad de asumir el coste adicional de una planta de oxi-combustión.

Sin embargo, ya que el gas ácido (GN sin limpieza previa) no se suele usar como combustible, se conoce poco sobre su comportamiento en la combustión y sigue sin estar claro que efecto produce el uso de los diluyentes en los productos de combustión a la salida de la turbina. Tampoco se conoce a la perfección si la integración del ciclo junto al

proceso de recuperación de petróleo es factible con o sin un caro proceso de limpieza previa o como debe diseñarse la cámara de combustión [11].

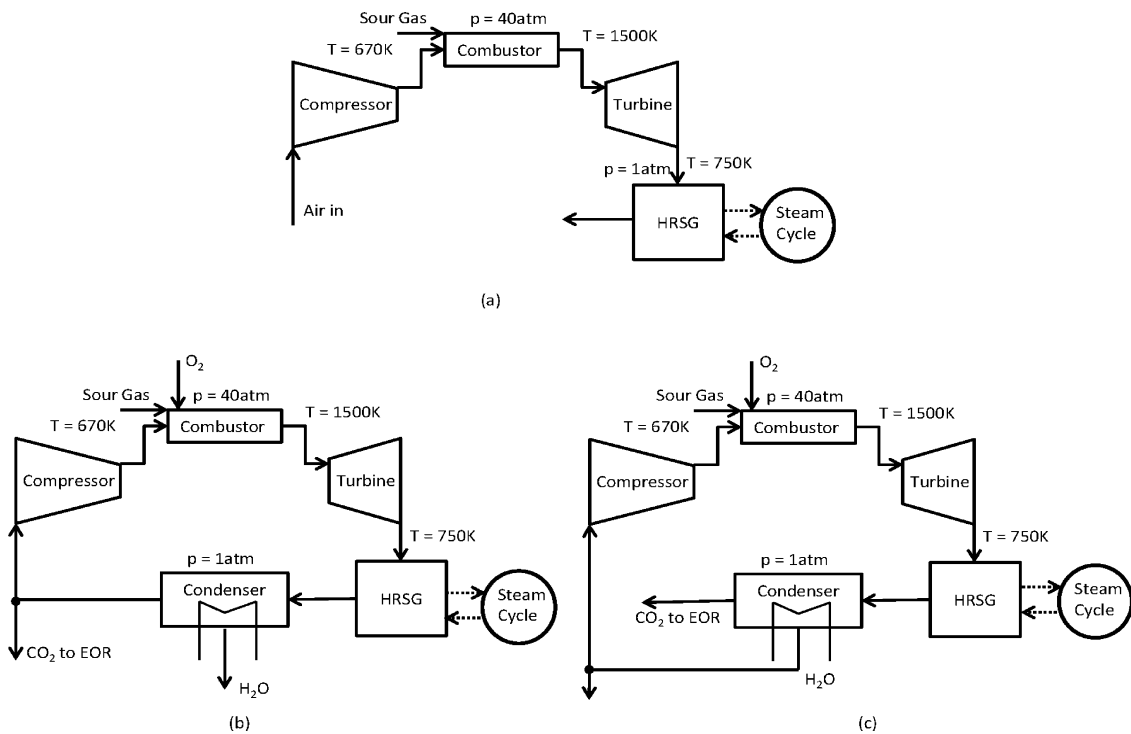


Figura 2.1 Ciclos usados para el análisis basado en el ciclo combinado de oxi-combustión. (a) Combustión con aire. (b) Oxi-combustión con CO_2 diluido. (c) Oxi-combustión con H_2O diluido.

2.3 Biogás

Desde hace unos años se ha observado un incremento en el número de plantas de biogás en Europa. Dependiendo del tipo de material usado en la fermentación anaeróbica, el contenido en metano varía entre un 50 y un 75% (v/v) mientras que el contenido en dióxido de carbono también suele encontrarse entre un 50 y un 75% (v/v). Además de estos componentes, el biogás contiene nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, amoníaco e hidrógeno.

El biogás no tratado puede contener más de un 2% de H_2S mientras que, para su uso en motores de combustión, se necesita una concentración menor de 50 ppm y para su inserción en las redes de gas natural se necesita una concentración menor de 4 ppm. Incluso pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno pueden causar corrosión en tuberías, compresores o tanques de biogás.

La generación de calor y energía eléctrica a partir de la combustión del biogás puede realizarse usando las siguientes tecnologías: combustión sin llama, oxi-combustión, combustión de biogás enriquecido en hidrógeno, combustión en turbinas de gas y combustión en motores HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*), a pesar de ciertos problemas como son el bajo poder calorífico del biogás (21.5 MJ/m^3) o el elevado coste de la instalación modernizada.

Para que todo el sulfuro de hidrógeno contenido en el biogás se oxide a SO_2 , se necesita una temperatura de combustión entre 1000 K y 1473 K. Si esta temperatura es demasiado baja, la llama carece de radicales SH, HSS y H y el sulfuro de hidrógeno solo se oxidará parcialmente [12].

Estudios realizados por Jerzak y cols. [12] se basan en la influencia del contenido de CO_2 en la oxidación del H_2S a SO_2 . La relación CH_4/CO_2 fue de 0,25, 0,35 y 0,45. También se varió el contenido de H_2S según el ratio de equivalencia. Un menor ratio de equivalencia se traduciría en un mayor contenido de H_2S en la mezcla, variando su concentración entre 131 y 268 ppm. Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo de cuarzo en condiciones oxidantes a una temperatura de entre 1223 y 1423 K. Se ha demostrado tanto experimentalmente como numéricamente que la oxidación del sulfuro de hidrógeno se inhibe con el aumento de la concentración de dióxido de carbono en el biogás.

Como puede apreciarse en la Figura 2.2 [12], un aumento de la concentración de CO_2 en la corriente gaseosa inhibe la formación de SO_2 , siendo mayor la aparición de SO_2 en condiciones más oxidantes con mayor cantidad de H_2S en la mezcla. Además, la Figura 2.3 [12] muestra la formación de SO_2 frente al tiempo de residencia, pudiéndose apreciar un aumento de la oxidación del H_2S con el aumento del tiempo de residencia.

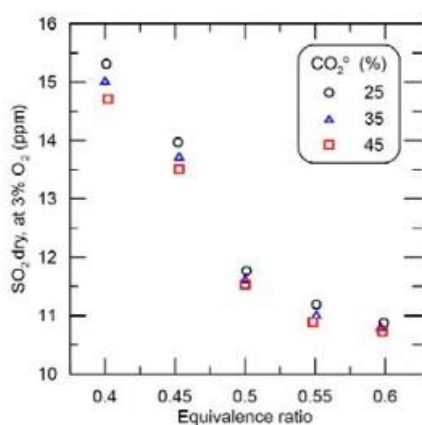


Figura 2.2 Contenido de SO_2 en los productos vs ratio de equivalencia

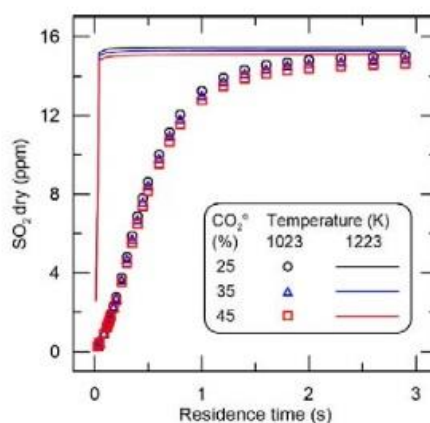


Figura 2.3 Concentración de SO_2 vs t.residencia

3. Metodología experimental

El estudio experimental de la influencia del H_2S en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) ha sido realizado en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas a presión atmosférica (fase homogénea). Esta instalación se encuentra descrita de forma más detallada en el Anexo A.

3.1 Descripción del sistema experimental

Los experimentos de investigación llevados a cabo se han desarrollado en una instalación experimental como la esquematizada en la Figura 3.1. Esta instalación puede dividirse a su vez en tres partes principales que son: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases.

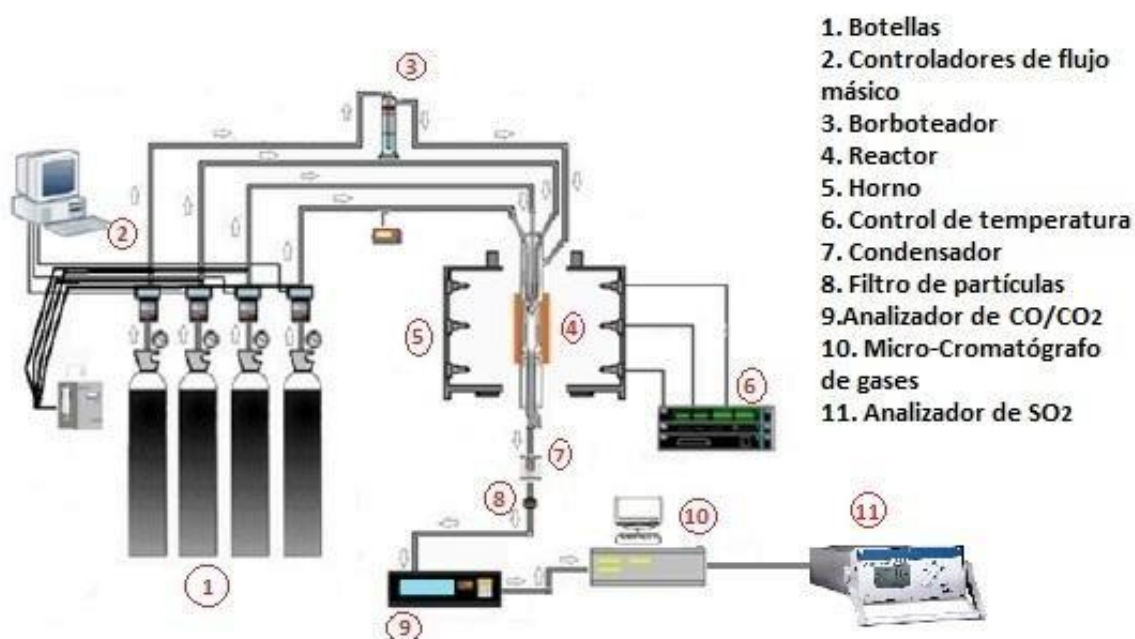


Figura 3.1 Esquema de la instalación experimental.

Sistema de alimentación de gases: En este sistema se incluyen las botellas de gases a presión, los controladores de flujo másico, el medidor de caudal volumétrico (burbujímetro) y el borboteador. Los gases salen de las botellas presurizadas y se miden sus caudales, los cuales son controlados mediante controladores de flujo másico, usando un burbujímetro digital. Después de los controladores de flujo, los gases son direccionados hacia un panel de válvulas, tras el cual los gases se dirigen hacia el reactor, equipos de medición o hacia el exterior.

Sistema de reacción: Esta sección comprende los equipos necesarios para que la reacción se lleve a cabo. Incluye un reactor de flujo de cuarzo de cuatro entradas que opera en condiciones de flujo pistón y un horno eléctrico de tubo vertical abierto con tres zonas calefactoras independientes con su correspondiente sistema de control de temperatura.

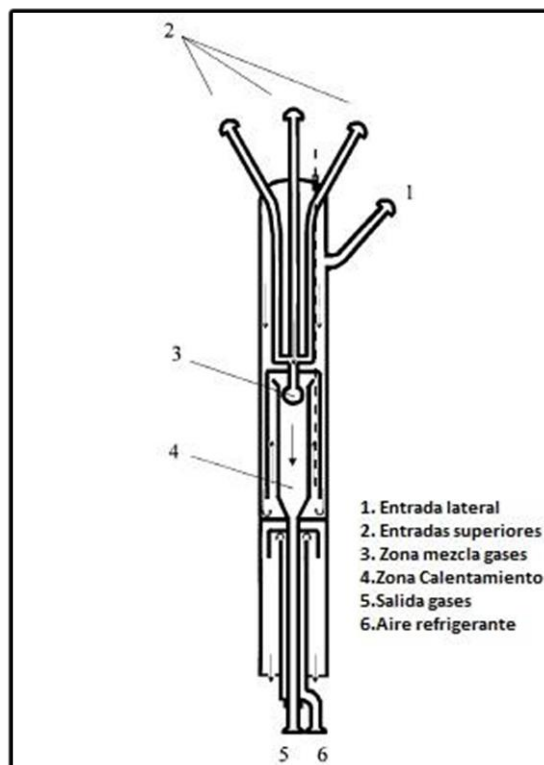


Figura 3.2 Reactor de flujo de cuarzo

Sistema de detección y análisis de gases: Los gases de combustión que salen del reactor deben ser acondicionados antes de ser analizados para no ocasionar daños a los equipos ni interferir con los resultados. Por ello, tras producirse la reacción de oxidación y ser paralizada por el aire de refrigeración, los gases de salida pasan por un condensador y un filtro de partículas. Los análisis de los gases se realizan usando un microcromatógrafo de gases, un analizador en continuo con sensor infrarrojo (IR) de CO/CO₂ y un analizador en continuo de SO₂ con sensor ultravioleta (UV). Estos equipos se encuentran descritos detalladamente en el Anexo A.

3.2 Planteamiento de los experimentos

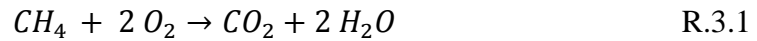
El objetivo del presente trabajo de fin de grado es el estudio de la influencia del H₂S en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) en diferentes condiciones. Se pretende hacer un análisis de la influencia de las principales variables de operación del proceso como son la temperatura y la estequiometría.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de flujo pistón de cuarzo, a temperaturas comprendidas en un intervalo entre 400 y 1100°C, y para distintas estequiometrías, desde condiciones reductoras ($\lambda=0,2$) hasta condiciones oxidantes ($\lambda=2$).

El parámetro utilizado para describir la estequiometría y cuantificar la cantidad de oxígeno necesaria en cada experimento es la relación de exceso de oxígeno (λ), es decir, el cociente entre la relación de oxígeno usado y el oxígeno estequiométrico (Ec.3.1). Cuando $\lambda>1$, los reactivos forman una mezcla oxidante o pobre en combustible, mientras que cuando $\lambda<1$ los reactivos forman una mezcla reductora o rica en combustible.

$$\lambda = \frac{O_2 (real)}{O_2 (estequiométrico)} \quad \text{Ec.3.1}$$

La cantidad estequiométrica de oxígeno es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa. El producto obtenido de la combustión del metano (CH_4) es dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) (R.3.1). En el caso del H_2S , el producto de la combustión es dióxido de azufre (SO_2) y agua (H_2O) (R.3.2).



La estequiometría se puede definir, bien considerando todos los reactivos, lo que en este trabajo se ha denominado λ_{total} , o bien considerando CH_4 o H_2S individualmente (lo que en este trabajo se ha denominado λ_{CH_4} y λ_{H_2S} , respectivamente). El parámetro λ_{total} queda definido para la oxidación del metano y del sulfuro de hidrógeno en la ecuación Ec.3.2. Cabe mencionar que el CH_4 es la especie dominante en la combustión debido a su mayor concentración.

$$\lambda_{total} = \frac{[O_2]_{real}}{2[CH_4] + \frac{3}{2}[H_2S]} \quad \text{Ec.3.2}$$

De igual manera quedan definidos los parámetros λ_{CH_4} y λ_{H_2S} para la oxidación del metano y del sulfuro de hidrógeno respectivamente (Ec.3.3 y Ec.3.4).

$$\lambda_{CH_4} = \frac{[O_2]_{real}}{2[CH_4]} \quad \text{Ec.3.3}$$

$$\lambda_{H_2S} = \frac{[O_2]_{real}}{\frac{3}{2}[H_2S]} \quad \text{Ec.3.4}$$

Se han realizado 9 experimentos en total. En los tres primeros se estudia la oxidación del H_2S individualmente con una concentración inicial de 500 ppm. En los tres experimentos siguientes se estudia la oxidación del CH_4 individualmente con una

concentración inicial de 1500 ppm. En los tres últimos experimentos llevados a cabo se utiliza el CH₄ como combustible gaseoso con una concentración de 1500 ppm y una concentración de H₂S de 300 ppm, siendo la relación [H₂S]/[CH₄] de 0.2. Estas concentraciones se escogieron tras analizar los experimentos llevados a cabo por Glarborg P. y cols [8] donde se empleaban concentraciones similares. La concentración de O₂ varía según la estequiometría considerada. La concentración de N₂ también varía en cada caso, teniendo como objetivo la introducción del mismo caudal de 1000 mLN/min (0°C, 1 atm) en todos los experimentos.

Para que el proceso transcurra de forma adecuada se suministra vapor de agua (H₂O), ya que a elevada temperatura se generan una gran cantidad de radicales y así se evita el posible efecto de recombinación de radicales en las paredes del reactor, denominado *quenching*. Esto se consigue saturando una fracción de la corriente de N₂ de vapor de agua al pasar por un borboteador a temperatura ambiente, siendo la concentración de H₂O variable según el caudal de nitrógeno entrante (cálculos en Anexo A).

En el anexo B se explica el procedimiento general para realizar un experimento, incluyendo la preparación previa necesaria y la forma de extraer los resultados. La Tabla 3.1 recoge las condiciones iniciales detalladas de todos los experimentos realizados.

Tabla 3.1 Experimentos realizados. Se usa N₂ para cerrar el balance

Experimento	λ_{total}	λ_{CH_4}	λ_{H_2S}	[CH ₄] ppm	[H ₂ S] ppm	[O ₂] ppm	[H ₂ O] ppm
1	0.79	-	0.79	-	441	525	12062
2	0.84	-	0.84	-	419	525	-
3	2.08	-	2.08	-	481	1500	-
4	0.25	0.25	-	1517	-	757	13215
5	1.00	1.00	-	1517	-	3027	13215
6	2.00	2.00	-	1508	-	6000	10294
7	0.22	0.25	1.79	1510	279	750	14470
8	0.87	1.00	7.02	1513	285	3000	14470
9	1.73	2.00	13.42	1508	298	6000	10294

El tiempo de residencia (τ) en la zona de reacción se calcula aplicando la ecuación Ec.3.5.

$$\tau(s) = \frac{V_{sr}}{Q_T(P_{sr}, T_{sr})} \quad \text{Ec.3.5}$$

Donde:

- V_{SR} → Volumen del reactor = 11,89 cm³
- P_{SR} → Presión en el reactor = 1013,25 mbar
- T → Temperatura del reactor en (K)
- Q_T → Caudal de alimentación al reactor (mL/min)

El tiempo de residencia para cada temperatura alcanzada por el horno durante los experimentos que se han llevado a cabo, teniendo en cuenta un caudal normal de 1000 mLN/min, se recoge en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tiempos de residencia

Temperatura (°C)	τ (s)	Temperatura (°C)	τ (s)
400	0,29	750	0,19
450	0,27	800	0,18
500	0,25	850	0,17
550	0,24	900	0,17
600	0,23	950	0,16
650	0,21	1000	0,15
700	0,20	1100	0,14

Se observa la influencia de la temperatura sobre el tiempo de residencia, habiendo una diferencia de 0,15 segundos entre los 400°C y los 1100°C.

4 Análisis de resultados

En este apartado se analizarán los resultados obtenidos en los 9 experimentos realizados (Tabla 3.1). Estos resultados estarán divididos en tres subapartados según el tipo de experimento: oxidación de H_2S , oxidación de CH_4 y oxidación de CH_4 y H_2S . En cada subapartado se comentará la influencia del parámetro λ en la temperatura de comienzo y finalización de la reacción, los balances de carbono y azufre y el comportamiento del H_2 como producto de la reacción. Además, en el subapartado de oxidación conjunta de H_2S y CH_4 se compararán los resultados con los obtenidos en los dos primeros subapartados. Las figuras se realizaron con el software Origin.

4.1 Oxidación de H_2S

4.1.1 Experimentos 1 y 2

Inicialmente se llevaron a cabo dos experimentos para estudiar el comportamiento del H_2S en su oxidación. La Figura 4.1 muestra los resultados de la oxidación de H_2S con y sin H_2O . La concentración inicial del reactivo en el experimento 1 es de 441 ppm en atmósfera ligeramente reductora ($\lambda = 0.79$) y en presencia de H_2O . En el experimento 2, la concentración inicial de H_2S es de 419 ppm también en atmósfera ligeramente reductora ($\lambda = 0.84$) pero sin introducir H_2O .

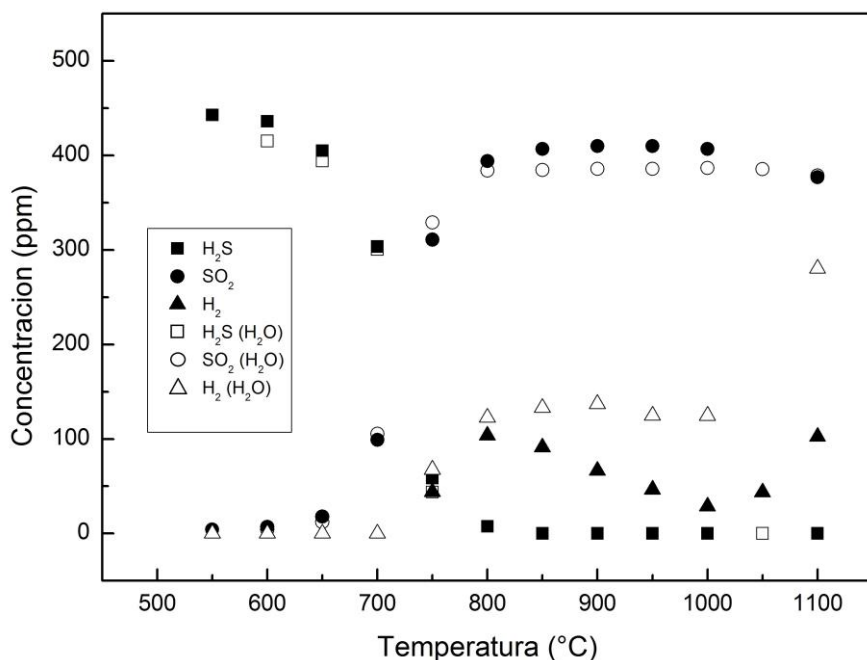


Figura 4.1: Experimentos 1 y 2 (Tabla 3.1). Concentraciones de H_2S , SO_2 y H_2 en función de la temperatura con $\lambda = 0.79$ (con H_2O) y $\lambda = 0.84$ (sin H_2O).

Temperatura de inicio y finalización de la reacción

Se considera iniciada la reacción de oxidación del H_2S cuando aparecen concentraciones apreciables de SO_2 . De esta manera, la temperatura de inicio de la reacción se muestra igual en los dos experimentos, siendo de $650\text{ }^\circ\text{C}$. Como puede observarse en la Figura 4.1, el H_2S se consume totalmente entorno a los $850\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la cantidad de SO_2 generada al consumirse todo el reactivo no coincide totalmente con la concentración inicial de H_2S . Esto podría explicarse por la aparición de azufre elemental en condiciones de déficit de oxígeno. La presencia de H_2O no influye notablemente en las temperaturas de reacción.

Comportamiento del H_2

La aparición de H_2 ocurre a unos $750\text{ }^\circ\text{C}$ en ambos experimentos. Sin embargo, la generación de este gas es distinta en cada caso, pudiendo achacar este hecho a la presencia o ausencia de H_2O en la reacción. Aunque la temperatura de aparición no varía, sí lo hace la concentración final del gas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ siendo de 300 ppm en el experimento con H_2O y de 100 ppm en el experimento sin H_2O . Además, en el experimento donde no se introduce H_2O , el H_2 disminuye conforme aumenta la temperatura una vez consumido todo el reactivo para volver a aparecer a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Aunque la concentración de H_2 también se dispara a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ al añadir agua, la cantidad generada de este gas se muestra constante a temperaturas intermedias.

4.1.2 Experimento 3

Seguidamente se realizó un tercer experimento para estudiar la oxidación del H_2S en condiciones oxidantes. Dado que la presencia de H_2O no influía considerablemente en la reacción (tal y como hemos visto anteriormente), en este experimento no se introdujo agua en el reactor. La Figura 4.2 revela los resultados de este experimento con una concentración inicial de reactivo de 481 ppm y $\lambda = 2.08$.

Temperatura de inicio y finalización de la reacción

En este tercer experimento en condiciones oxidantes, la reacción de oxidación ya se ha iniciado a unos $575\text{ }^\circ\text{C}$. Además de disminuir la temperatura de inicio de la reacción, una mayor concentración de oxígeno hace que el H_2S se consuma totalmente a menor temperatura tal y como ocurrió en los experimentos realizados por Zhou y cols. [5] a presión atmosférica. Mientras que en atmósfera reductora el H_2S se consume totalmente a una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.1) en atmósfera oxidante la práctica totalidad del reactivo se consume a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, en condiciones reductoras no se convierte todo el H_2S a SO_2 mientras que en condiciones oxidantes sí se oxida todo el H_2S para formar SO_2 .

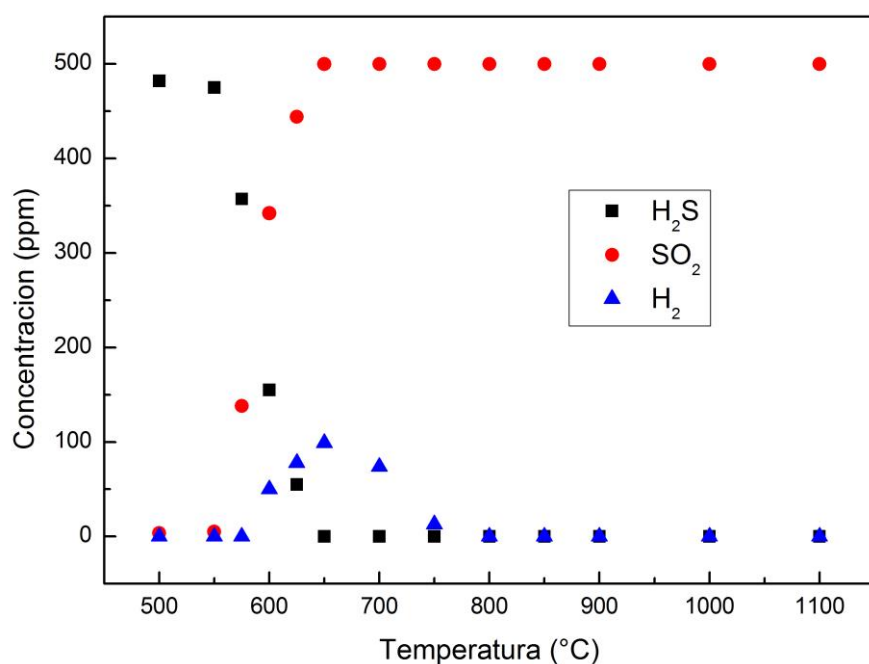


Figura 4.2: Experimento 3 (Tabla 3.1). Concentraciones de H₂S, SO₂, y H₂ en función de la temperatura con $\lambda = 2.08$.

Comportamiento del H₂

Nuevamente existen diferencias en el comportamiento del H₂ comparado con las condiciones reductoras. La generación de H₂ comienza a unos 600 °C. En condiciones oxidantes, el H₂ desaparece a los 800 °C, alcanzando un máximo de concentración de 100 ppm a los 650 °C. La alta presencia de O₂ oxida todo el H₂ que se pudiera formar. Puede concluirse que la carencia de oxígeno favorece la formación de H₂, maximizándose a altas temperaturas.

4.2 Oxidación de CH₄

4.2.1 Experimentos 4, 5 y 6

Seguidamente se realizaron tres experimentos para estudiar el comportamiento de la oxidación de CH₄ en diferentes condiciones. Estos experimentos fueron todos realizados introduciendo H₂O. La Figura 4.3 muestra los resultados de la oxidación de CH₄ en condiciones reductoras ($\lambda = 0.25$). La concentración inicial de este gas es de 1517 ppm. La figura 4.4 muestra los resultados de la oxidación de CH₄ en condiciones estequiométricas ($\lambda = 1$) con una concentración inicial del reactivo de 1517 ppm. Finalmente, la Figura 4.5 revela los resultados de la oxidación de CH₄ en condiciones oxidantes ($\lambda = 2$) donde la concentración inicial de CH₄ es de 1508 ppm.

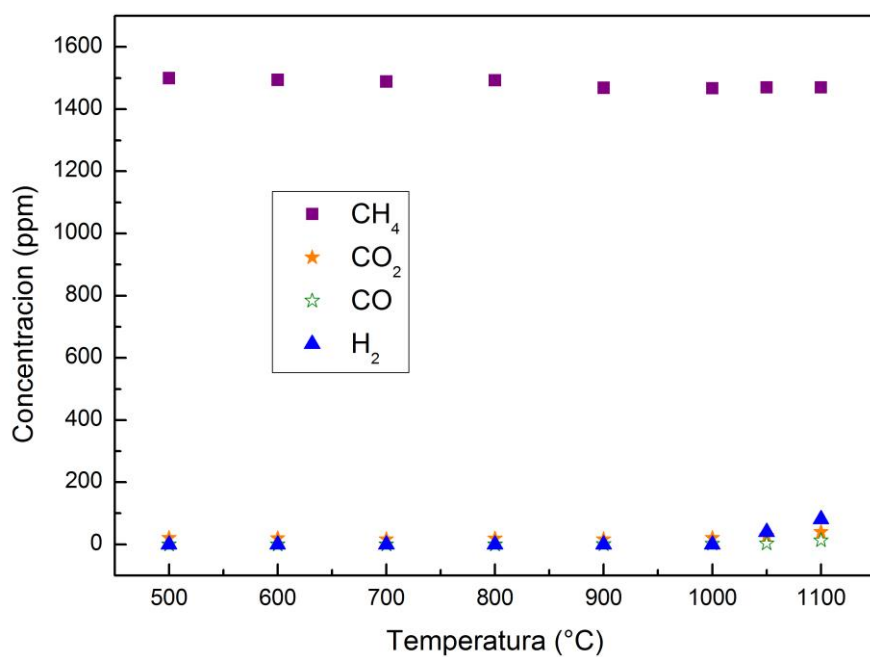


Figura 4.3: Experimento 4 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH₄, CO₂, CO y H₂ en función de la temperatura con $\lambda = 0.25$.

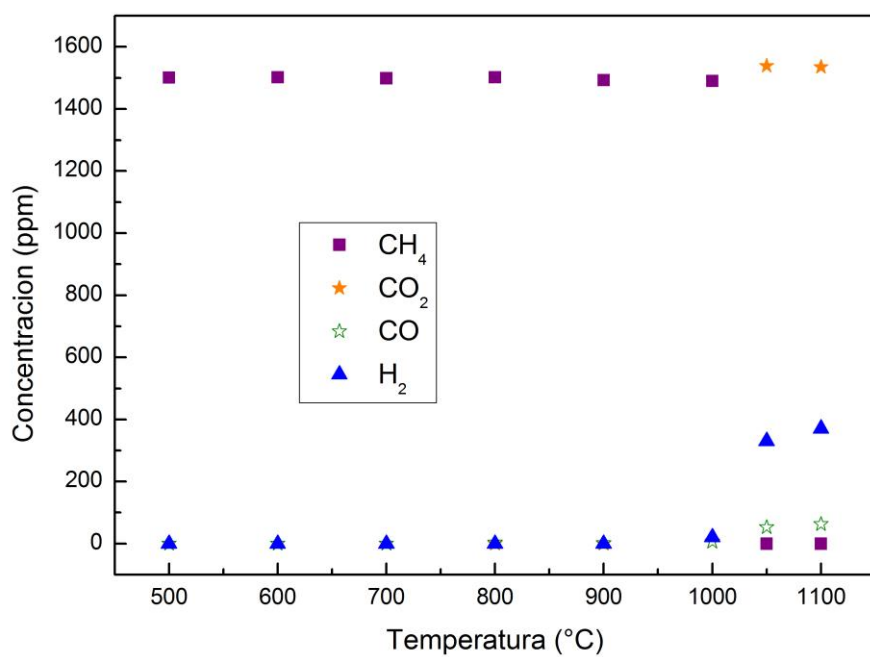


Figura 4.4: Experimento 5 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH₄, CO₂, CO y H₂ en función de la temperatura con $\lambda = 1$.

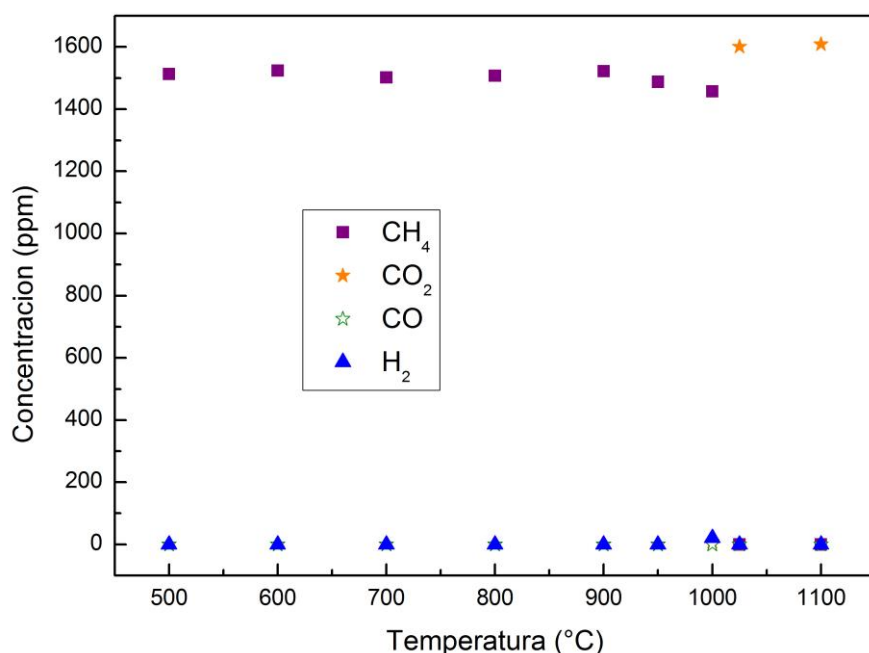


Figura 4.5: Experimento 6 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH₄, CO₂, CO y H₂ en función de la temperatura con $\lambda = 2$.

Temperatura de inicio y finalización de la reacción

De forma similar a los experimentos de oxidación de H₂S, se considerará iniciada la reacción con la aparición de concentraciones apreciables de CO₂/CO. En este caso, la variación del parámetro λ no influye significativamente en la temperatura de inicio de la reacción, siendo en los tres experimentos de en torno a 1025 °C. En cambio, la temperatura a la que la oxidación finaliza sí muestra variaciones dependiendo de la concentración de oxígeno. En el experimento 5 (condiciones estequiométricas), todo el CH₄ se consume entre 1000 y 1050 °C, siendo la misma temperatura a la que el gas comienza a reaccionar. En el experimento 6 (condiciones oxidantes) la totalidad del CH₄ reacciona y se consume a la misma temperatura (1025 °C). En el experimento 4 (condiciones reductoras), sin embargo, a la temperatura máxima alcanzable por el horno (1100 °C) el CH₄ apenas se oxida, pudiendo continuar su oxidación a mayores temperaturas.

Balance de carbono

En los tres experimentos se cumple el balance de carbono, aumentando ligeramente el error en los experimentos 5 y 6. En el experimento 4 en condiciones reductoras se introducen 1517 ppm de CH₄. A 1100 °C se obtienen 1470 ppm de CH₄, 40 ppm de CO₂ y 13 ppm de CO, siendo muy baja la conversión. En el experimento 5 en condiciones estequiométricas se consume todo el CH₄ habiendo introducido 1517 ppm. Las concentraciones finales de CO₂ y CO son de 1559 ppm y 63 ppm respectivamente. En el experimento 6 en atmósfera oxidante la totalidad del CH₄ se oxida pero esta vez solo a CO₂ debido a la abundancia de oxígeno. La concentración inicial de CH₄ es de 1508 ppm mientras que la concentración final de CO₂ alcanza los 1609 ppm. Las

desviaciones en porcentaje del balance de carbono son de un 0.4% para el experimento 4, de un 6.92% para el experimento 5 y de un 6.7% para el experimento 6.

Comportamiento del H₂

En atmósfera reductora, cuando el CH₄ comienza a reaccionar, la concentración de H₂ empieza a aumentar y sigue esa tendencia hasta el final del experimento, llegando a una concentración de 100 ppm a 1100 °C. En condiciones estequiométricas, de forma similar, al comienzo de la oxidación del CH₄ aparecen las primeras concentraciones de H₂ para seguir aumentando hasta 400 ppm aproximadamente a 1100 °C. Por el contrario, apenas se genera H₂ en una atmósfera rica en oxígeno, apareciendo una pequeña concentración de 20 ppm a 1000 °C para desaparecer completamente a 1025 °C. Una mayor concentración de oxígeno hace que todo el H₂ que pudiera aparecer se consuma. Puede concluirse que las condiciones estequiométricas son las que más favorecen la formación de H₂.

4.3 Oxidación de CH₄ y H₂S

Finalmente, se realizaron 3 experimentos con el fin de analizar la interacción entre CH₄ y H₂S durante su oxidación. Todos los experimentos fueron realizados introduciendo H₂O. Se intentó mantener una relación entre la concentración de H₂S y CH₄ de 0.2. Los resultados de los experimentos se muestran en dos figuras: una tabla superior que presenta las concentraciones de CH₄, CO₂, CO y H₂ y una tabla inferior donde se muestran las concentraciones de H₂S y SO₂ con el fin de realizar un mejor análisis. Para una mayor claridad, se muestran tres factores λ referidos a las reacciones individuales de oxidación del CH₄ y H₂S y a la reacción conjunta. Los resultados obtenidos se analizarán individualmente y se compararán con los resultados experimentales anteriores.

4.3.1 Experimento 7

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran los resultados de la oxidación de CH₄ y H₂S del experimento 7, siendo sus concentraciones iniciales de 1510 ppm y 279 ppm respectivamente. Las condiciones son reductoras y, como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros λ : $\lambda = 0.22$, $\lambda_{CH_4} = 0.25$ y $\lambda_{H_2S} = 1.79$.

Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

La oxidación del H₂S comienza a unos 650 °C y finaliza en torno a los 900 °C cuando todo el H₂S se consume. En el caso del CH₄, la temperatura de inicio de la reacción se encuentra en torno a 900 °C, momento en el que empieza a disminuir la concentración de este gas. Como se muestra en la Figura 4.6, apenas un pequeño porcentaje del CH₄ introducido llega a oxidarse en atmósfera reductora. Aunque la atmósfera es reductora para el CH₄ y también de manera global, para el H₂S resulta oxidante. Si se analizan las diferencias entre estos resultados y los obtenidos en el experimento 3 con $\lambda = 2.08$, puede verse que la temperatura a la que el H₂S comienza a oxidarse es algo mayor mientras que la temperatura a la que el gas se oxida totalmente en este experimento se encuentra 250 °C por encima. Comparando las temperaturas actuales de oxidación del CH₄ con las

temperaturas mostradas en el experimento 4 ($\lambda = 0.25$), la temperatura a la que comienza la reacción disminuye. Además, la cantidad de productos generados es mayor en presencia de H_2S , siendo la oxidación del CH_4 prácticamente inexistente en su ausencia (tal y como se vio en el experimento 4). Puede concluirse entonces que la presencia de H_2S promueve la oxidación del CH_4 en condiciones reductoras. Además, el H_2S necesita una mayor temperatura para oxidarse completamente.

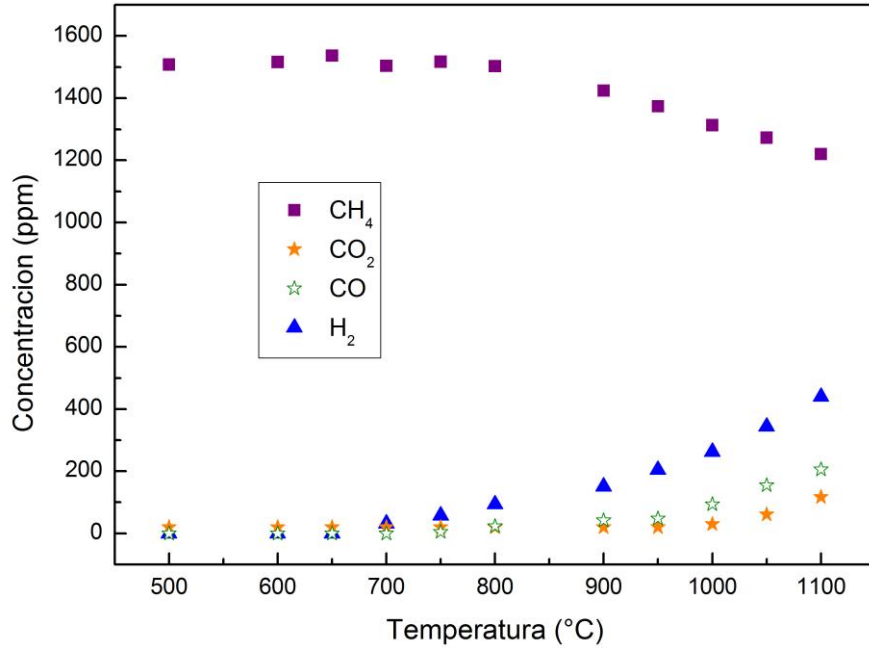


Figura 4.6: Experimento 7 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH_4 , CO_2 , CO y H_2 en función de la temperatura con $\lambda = 0.22$, $\lambda_{\text{CH}_4} = 0.25$ y $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 1.79$.

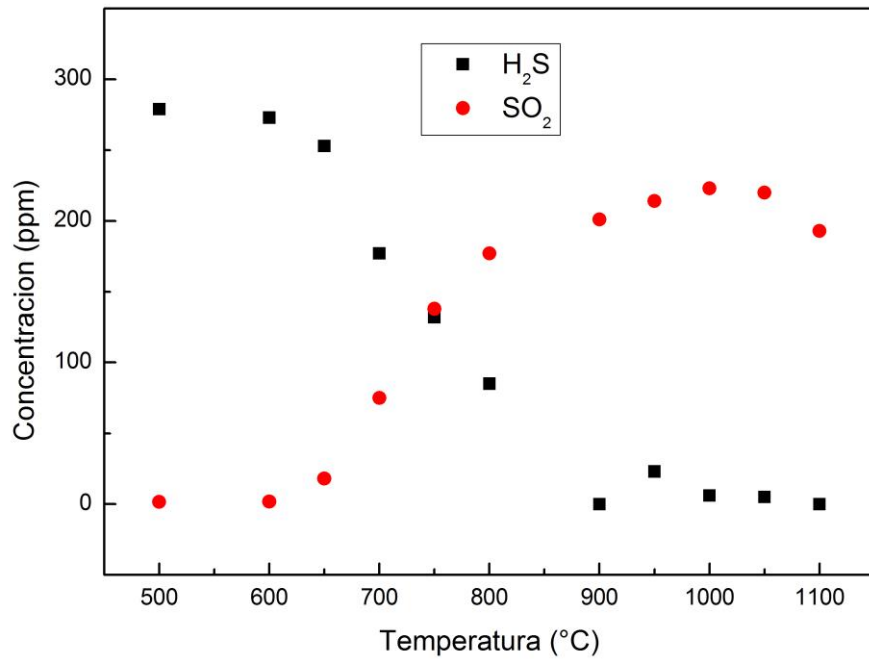


Figura 4.7: Experimento 7 (Tabla 3.1). Concentraciones de H_2S y SO_2 en función de la temperatura con $\lambda = 0.22$, $\lambda_{\text{CH}_4} = 0.25$ y $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 1.79$.

Balance de azufre

Como puede observarse en la Figura 4.7, el balance de azufre se cumple hasta alcanzar elevadas temperaturas. Cuando el CH_4 comienza a reaccionar, la cantidad de SO_2 producida es menor que la cantidad de H_2S oxidada. Esto puede deberse a la formación de compuestos de carbono y azufre o a la disminución del oxígeno disponible para la oxidación del H_2S debido a la oxidación del CH_4 .

Balance de carbono

El balance de carbono se cumple durante todo el experimento. A 1100°C , donde la conversión del CH_4 es mayor, se obtienen 1216 ppm de CH_4 , 194 ppm de CO y 143 ppm de CO_2 . La generación de CO es mayor que la de CO_2 debido a la carencia de oxígeno (combustión incompleta). La desviación en porcentaje del balance de carbono es de un 2.85%. Como se comentó anteriormente, la presencia de H_2S promueve la oxidación del CH_4 generándose más productos en condiciones similares.

Comportamiento del H_2

La generación de H_2 coincide con el comienzo de la oxidación del CH_4 . La concentración obtenida de H_2 aumenta progresivamente hasta alcanzar 406 ppm a 1100°C . Comparando estos datos con el experimento 4, la cantidad de H_2 producida es mucho mayor, ya que en el experimento mencionado el CH_4 apenas llegaba a reaccionar.

4.3.2 Experimento 8

Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran los resultados de la oxidación de CH_4 y H_2S del experimento 8, siendo sus concentraciones iniciales de 1513 ppm y 285 ppm respectivamente. Las condiciones son estequiométricas y, como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros λ : $\lambda = 0.87$, $\lambda_{\text{CH}_4} = 1$ y $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 7.02$.

Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

La reacción de oxidación del H_2S comienza en torno a los 550°C para acabar a los 750°C . Comparando estas temperaturas con las estudiadas en el experimento anterior, vemos que una mayor concentración de oxígeno disminuye la temperatura de reacción del H_2S . La oxidación del CH_4 comienza a una temperatura de 900°C para prácticamente finalizar a 1100°C . Comparando estos datos con el experimento 5 con una atmósfera similar, vemos que el CH_4 no llega a oxidarse totalmente en presencia de H_2S a altas temperaturas. Este hecho podría explicarse debido al consumo de oxígeno en la reacción de oxidación del H_2S . Sin embargo, tal y como se vio en el experimento anterior, la temperatura de inicio de la oxidación del CH_4 disminuye en presencia de H_2S . Puede concluirse nuevamente con estos resultados que la presencia de H_2S promueve la oxidación del CH_4 , ya que esta reacción comienza a menores temperaturas.

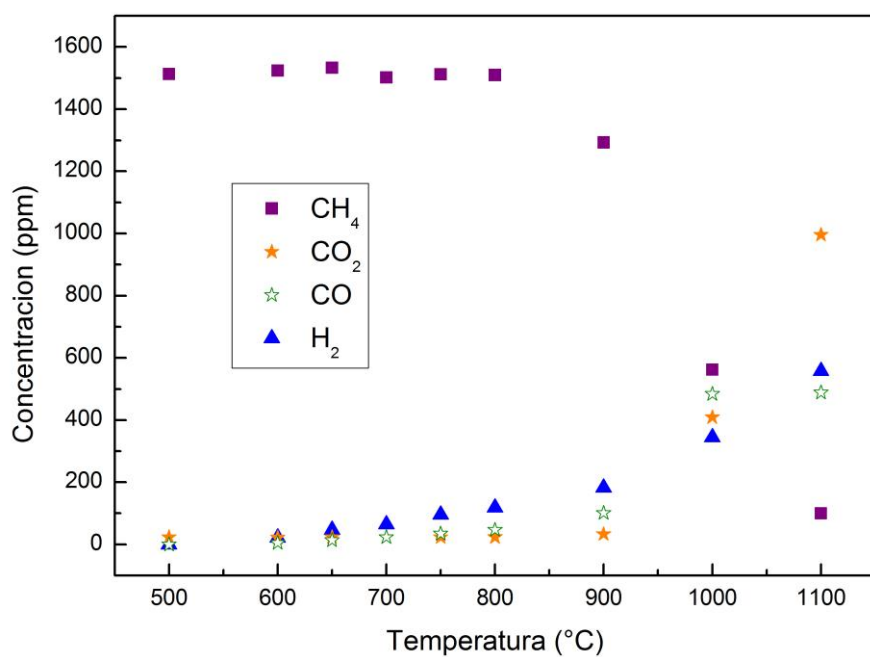


Figura 4.8: Experimento 8 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH₄, CO₂, CO y H₂ en función de la temperatura con $\lambda = 0.87$, $\lambda_{CH_4} = 1$ y $\lambda_{H_2S} = 7.02$.

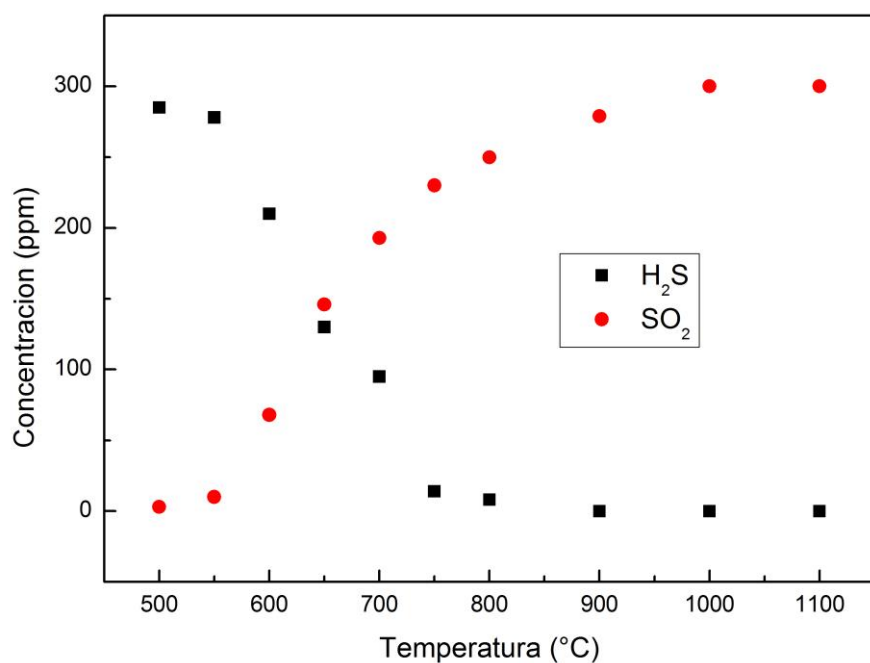


Figura 4.9: Experimento 8 (Tabla 3.1). Concentraciones de H₂S y SO₂ en función de la temperatura con $\lambda = 0.87$, $\lambda_{CH_4} = 1$ y $\lambda_{H_2S} = 7.02$.

Balance de azufre

Como puede observarse en la Figura 4.9, el balance de azufre se cumple en todo el rango de temperaturas. A diferencia del experimento anterior donde la cantidad de SO_2 producida no coincidía con la cantidad de H_2S consumida a elevadas temperaturas, en este experimento la totalidad del H_2S se oxida a SO_2 . Esto puede deberse al aumento de la concentración de oxígeno.

Balance de carbono

De igual manera al experimento anterior, el balance de carbono se cumple durante todo el experimento. La cantidad de productos obtenidos es mayor que en condiciones reductoras aunque a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ no llega a oxidarse la totalidad del CH_4 . Como puede observarse en la Figura 4.8, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se aparece una concentración de CH_4 de unas 100 ppm junto a unas concentraciones de CO_2 y CO de 996 ppm y 489 ppm respectivamente. La desviación en porcentaje del balance de carbono es de un 4.76%. La concentración obtenida de CO_2 es esta vez el doble que la concentración obtenida de CO debido al mayor contenido de oxígeno en la atmósfera de la reacción.

Comportamiento del H_2

Como ocurría en el experimento anterior, una gran cantidad de H_2 se genera comparado con otros experimentos. A $1100\text{ }^\circ\text{C}$ la concentración de este gas es de 558 ppm, llegando a ser superior a la obtenida en condiciones reductoras. El H_2 comienza a aparecer en pequeñas concentraciones a $700\text{ }^\circ\text{C}$, llegando a su concentración máxima en la finalización del proceso de oxidación del CH_4 .

4.3.3 Experimento 9

Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran los resultados de la oxidación de CH_4 y H_2S del experimento 9, siendo sus concentraciones iniciales de 1508 ppm y 298 ppm respectivamente. Las condiciones son oxidantes y, como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros λ : $\lambda = 1.73$, $\lambda_{\text{CH}_4} = 2$ y $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 13.42$.

Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

La oxidación del H_2S comienza en torno a los $550\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza alcanzados los $800\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso de la oxidación del CH_4 , vemos que comienza alcanzados los $800\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza entorno a los $950\text{ }^\circ\text{C}$. Comparando la oxidación del H_2S del experimento 3 con la oxidación de este experimento, puede verse que el H_2S comienza a oxidarse a la misma temperatura aproximadamente, pero se consume totalmente a mayor temperatura en presencia de CH_4 . Por su parte, comparando estos resultados con los obtenidos en el experimento 6 con una atmósfera similar, el CH_4 comienza a oxidarse y se consume totalmente a menores temperaturas en presencia de H_2S . Con los resultados obtenidos en este experimento en condiciones oxidantes puede decirse que, de manera similar a lo ocurrido en condiciones reductoras y estequiométricas, la presencia de H_2S promueve la oxidación del CH_4 .

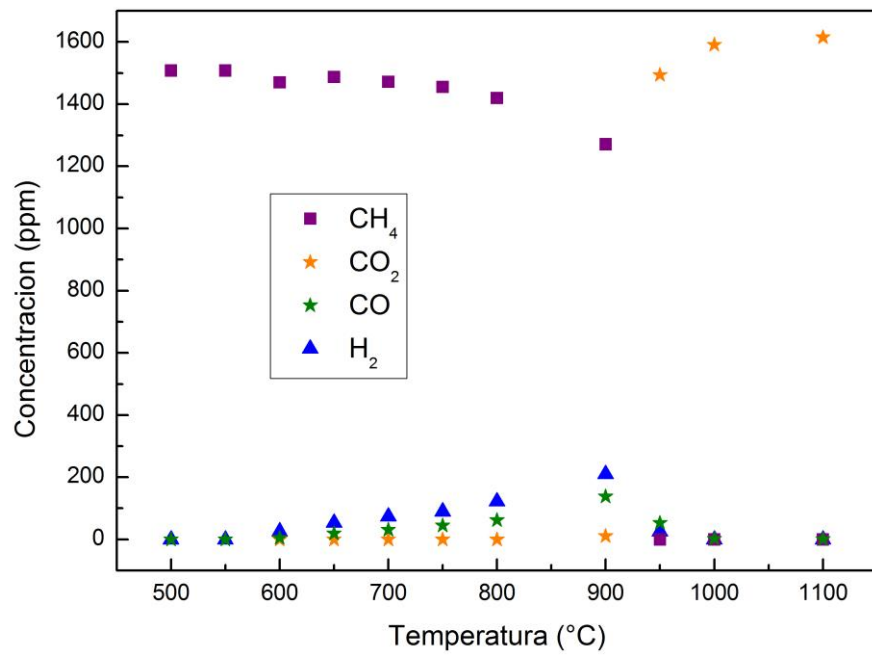


Figura 4.10: Experimento 9 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH_4 , CO_2 , CO y H_2 en función de la temperatura con $\lambda = 1.73$, $\lambda_{\text{CH}_4} = 2$ y $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 13.42$.

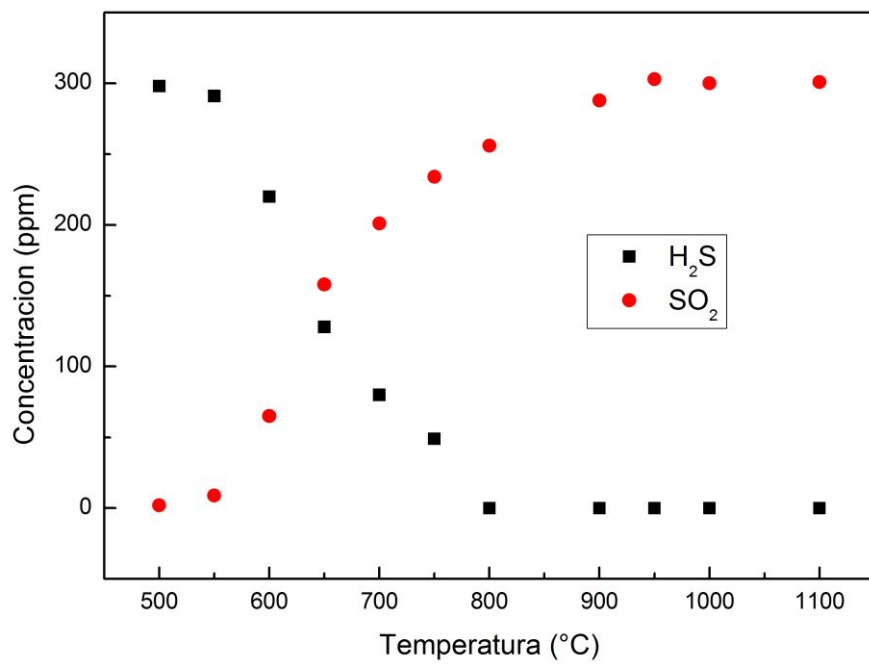


Figura 4.11: Experimento 9 (Tabla 3.1). Concentraciones de H_2S y SO_2 en función de la temperatura con $\lambda = 1.73$, $\lambda_{\text{CH}_4} = 2$ y $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 13.42$.

Balance de azufre

Similarmente a lo obtenido en el experimento anterior, el H_2S se oxida completamente a SO_2 cumpliéndose el balance de azufre en todo el rango de temperaturas. Se puede concluir que el aumento de oxígeno favorece la total conversión del H_2S .

Balance de carbono

Como se observa en la Figura 4.10, la totalidad del CH_4 se oxida a 950 °C. A temperaturas elevadas, solo se genera CO_2 debido a la atmósfera rica en oxígeno. La concentración de CO es máxima al comienzo de la reacción del CH_4 (140 ppm) para luego desaparecer. La concentración final de CO_2 es de 1615 ppm, siendo la desviación en porcentaje del balance de carbono de un 7.1%.

Comportamiento del H_2

La formación de H_2 es máxima a 900 °C, con una concentración de 210 ppm. Como ocurre con el CO, se origina con la oxidación del CH_4 para desaparecer a 1000 °C. Comparando este comportamiento del H_2 con el analizado en el experimento 6 (oxidación CH_4) se puede concluir que la presencia de H_2S promueve la generación de H_2 cuando el CH_4 comienza a oxidarse.

Tras revisar todos los resultados experimentales de la oxidación de CH_4 en presencia de H_2S puede concluirse que la adición de H_2S promueve la oxidación del CH_4 en condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes, siendo mayor su efecto en condiciones oxidantes. Ocurrió de forma similar en los experimentos realizados por Glarborg P. y cols [8] a 50 bar en condiciones reductoras y estequiométricas. Las temperaturas de inicio y finalización de las reacciones de oxidación estudiadas resultan ser superiores (> 200°C) comparado con las observadas en dichos experimentos. Esto puede deberse a la diferencia de presiones.

5 Modelado cinético

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la simulación con el mecanismo cinético utilizado para modelar la oxidación del H_2S y del CH_4 , tanto por separado, como conjuntamente en distintas condiciones (reductoras, estequiométricas y oxidantes). Los resultados obtenidos experimentalmente se comparan con los obtenidos en la simulación, mostrándose los principales caminos de reacción para la oxidación.

5.1 Software y modelos utilizados

Para llevar a cabo las simulaciones se ha utilizado el software ANSYS – ChemkinPro, con un modelo de reactor de flujo pistón. Se ha utilizado la versión comercial CHEMKIN-Pro, de la compañía Reaction Design [13]. Este software permite calcular la evolución en el tiempo de una mezcla homogénea de gases en un sistema cerrado. Además, ofrece la posibilidad de realizar análisis de velocidad de reacción mediante la herramienta *Reaction Path Analyzer Tool*. Una información más detallada del software se encuentra en el Anexo C.

El modelo cinético fue desarrollado por Abián y cols. [14] y actualizado con un sub-mecanismo de reacciones de sulfuro de hidrógeno (H_2S) [15], las cuales están descritas en detalle en el Anexo D.

5.2 Comparación entre resultados experimentales y de simulación

Las simulaciones se han llevado a cabo con las condiciones de operación de los experimentos, es decir: presión, temperatura, flujo total de alimentación, concentración de compuestos alimentados al reactor y tiempo de residencia.

El software permite realizar la simulación con dos modelos de temperatura, uno que supone que la zona de reacción sea isoterma y otro que trabaja con perfiles de temperatura, introduciéndose el perfil completo a lo largo del reactor para cada temperatura, como el mostrado en la Figura A.9 del Anexo A.

Las simulaciones se realizaron empleando el modelo de temperatura constante ya que no se disponía de los perfiles de todas las temperaturas y la simulación es más rápida. Empezando por el experimento 3 (Figura 5.1), donde tuvo lugar la oxidación del H_2S en condiciones oxidantes, vemos que la tendencia de los compuestos (H_2S , SO_2 e H_2) es similar, pero aparecen a mayores temperaturas en la simulación. El H_2S comenzaría a oxidarse a $650\text{ }^\circ\text{C}$ (frente a los $575\text{ }^\circ\text{C}$ experimentales) y finalizará la reacción a unos $850\text{ }^\circ\text{C}$ (frente a los $650\text{ }^\circ\text{C}$ experimentales). Además, en la simulación se genera una mayor cantidad de H_2 que en los resultados experimentales.

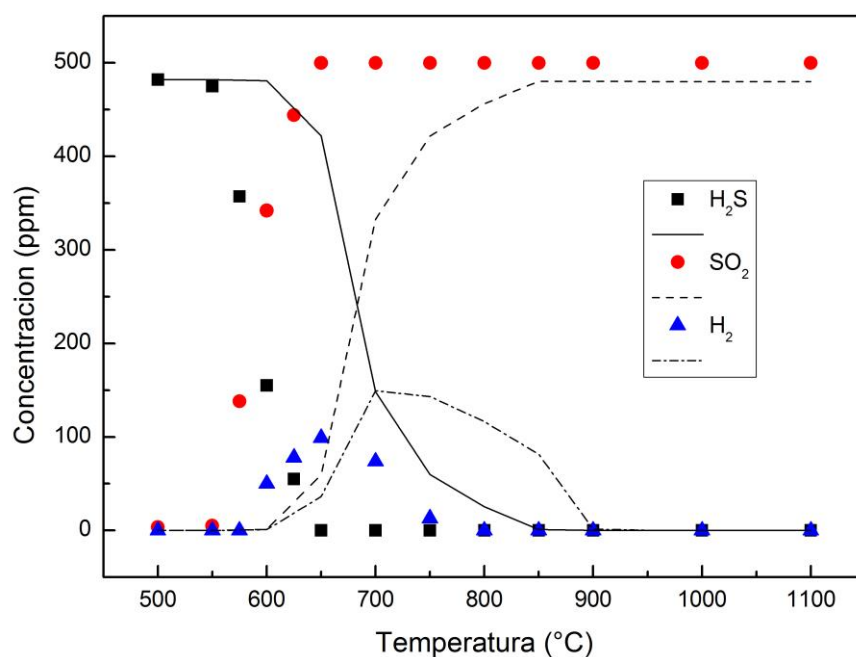


Figura 5.1: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 3 (Tabla 3.1).

Seguidamente, podemos apreciar las comparaciones de las distintas reacciones de oxidación del CH₄ en las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4.

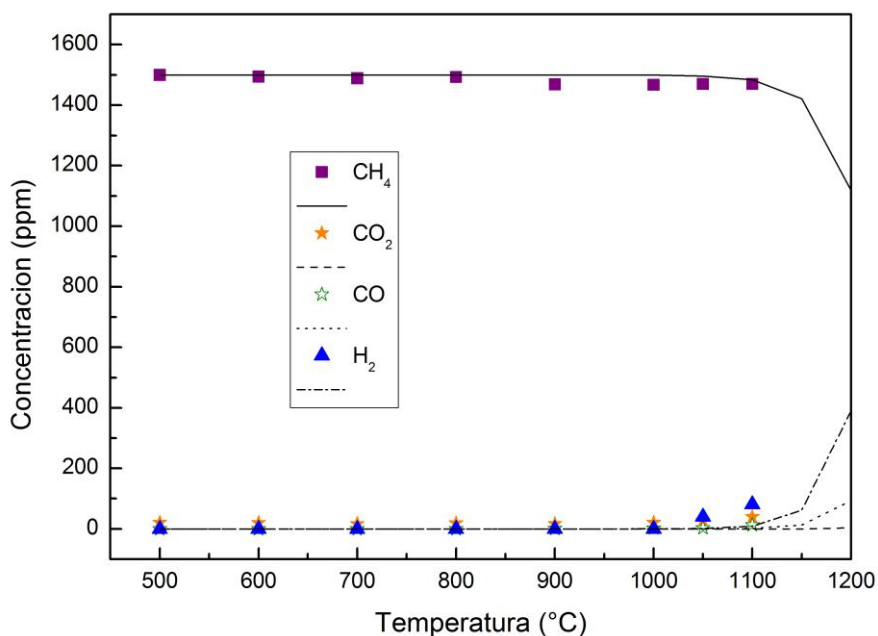


Figura 5.2: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 4 (Tabla 3.1).

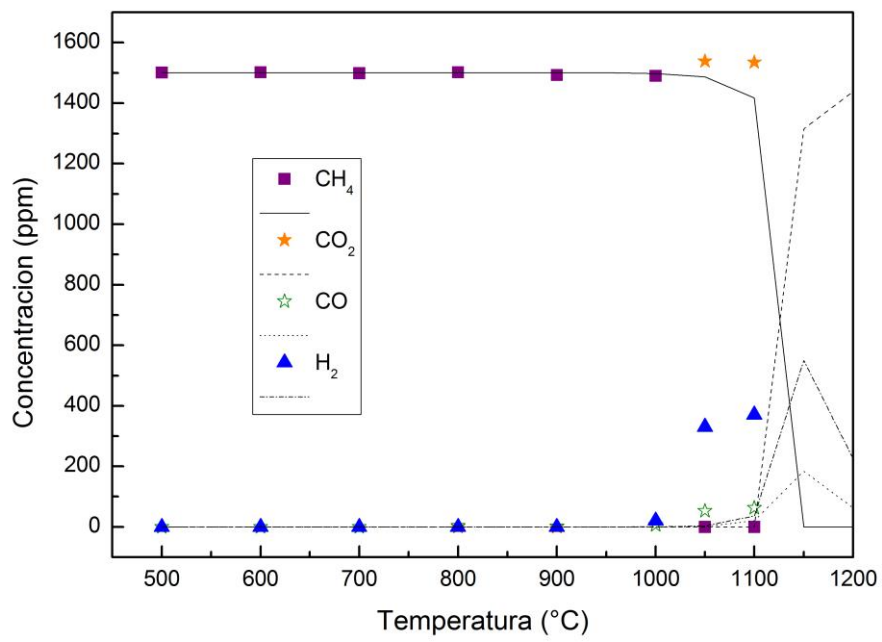


Figura 5.3: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 5 (Tabla 3.1).

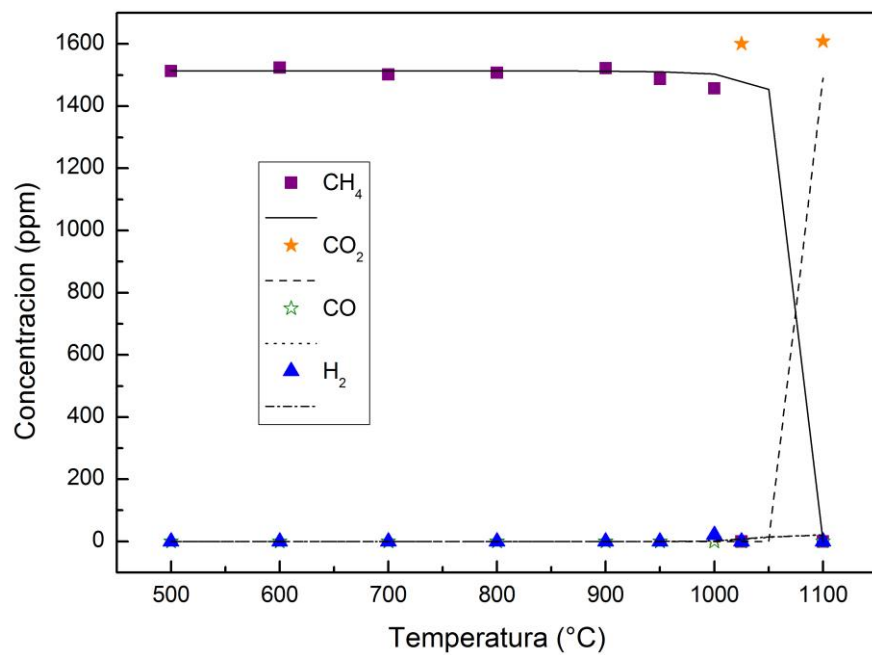


Figura 5.4: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 6 (Tabla 3.1).

Como puede observarse en la Figura 5.2, los resultados de la simulación son muy similares a los experimentales. Siguiendo la tendencia mostrada, el CH_4 habría comenzado a oxidarse en torno a 1150°C . Las concentraciones obtenidas de H_2 y CO_2 , superando los 1000°C , son ligeramente superiores a las que aparecen en la simulación.

La comparación entre los resultados obtenidos en el experimento 5 y los obtenidos en la simulación se muestra en la Figura 5.3. En ella puede apreciarse una mayor diferencia en las temperaturas de reacción simuladas y las observadas experimentalmente. Aunque las tendencias son similares, el CH_4 se consume totalmente a 1050°C de manera experimental, mientras que esto sucede a 1150°C en la simulación. Por otra parte, en la simulación se obtienen mayores cantidades de H_2 y CO que en el experimento.

Los resultados obtenidos en la simulación del experimento 6 en condiciones oxidantes son similares a los del experimento 5. Como se observa en la Figura 5.4, el CH_4 se consume totalmente a 1025°C de manera experimental, mientras que esto ocurre a 1100°C en la simulación.

Finalmente, se compararon los resultados experimentales de las reacciones de oxidación de CH_4 en presencia de H_2S con sus respectivas simulaciones. Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran las comparaciones entre los resultados del experimento 7 y los resultados obtenidos en la simulación en condiciones reductoras.

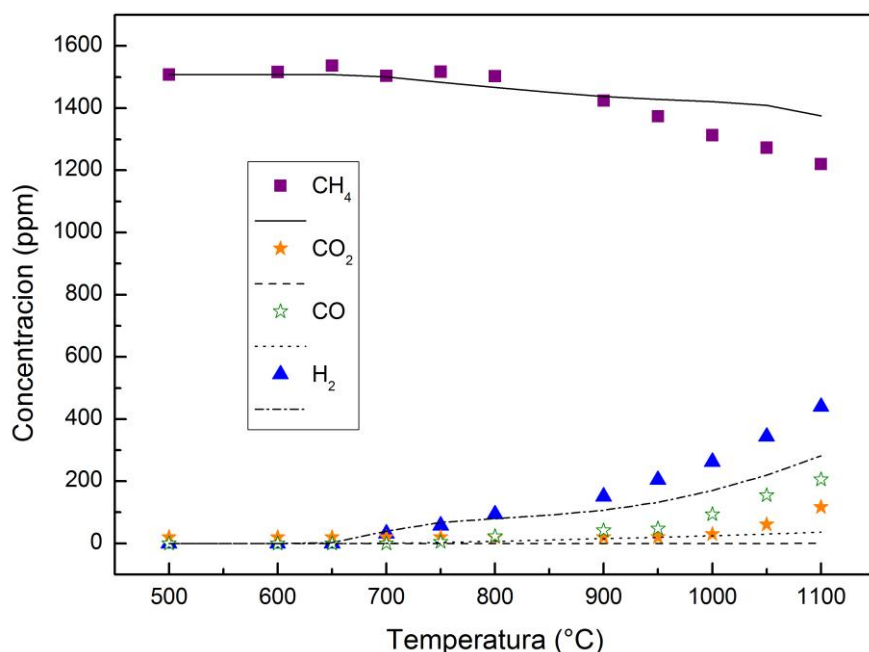


Figura 5.5: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 7 (Tabla 3.1).
Concentraciones CH_4 , CO , CO_2 y H_2 .

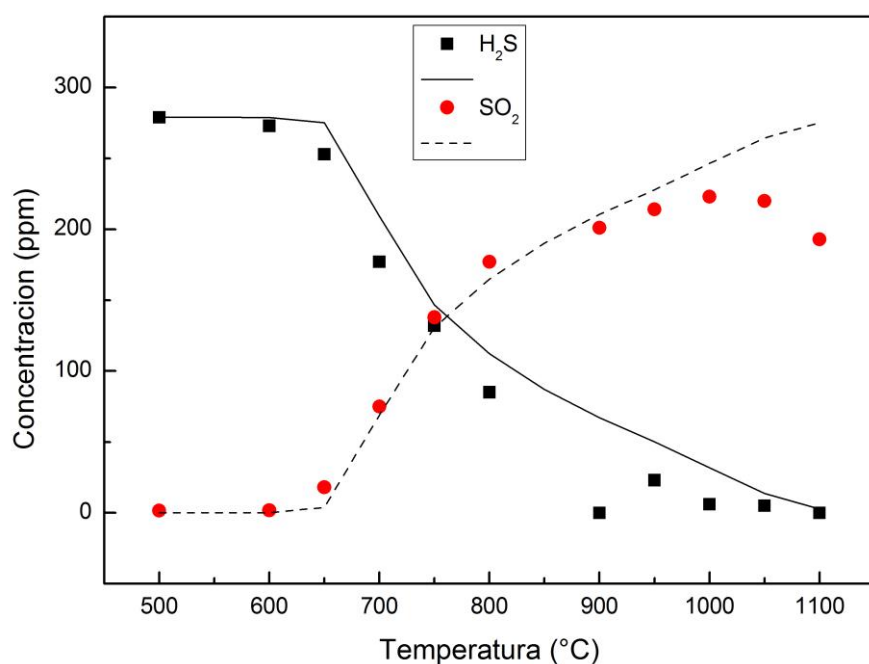


Figura 5.6: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 7 (Tabla 3.1).
Concentraciones H₂S y SO₂.

Puede observarse que las tendencias de los compuestos en ambas figuras son muy similares. En el caso del CH₄, experimentalmente se oxida ligeramente más que en la simulación realizada. También aparecen mayores concentraciones de H₂, CO y CO₂ en los resultados experimentales. En el caso del H₂S, la oxidación es prácticamente la misma, siendo mayor la conversión a SO₂ a elevadas temperaturas en la simulación realizada con el software Chemkin-pro.

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran las comparaciones entre los resultados obtenidos en el experimento 8 y los resultados obtenidos en la simulación en condiciones estequiométricas. Tal y como ocurría en las Figuras 5.5 y 5.6, las tendencias de los compuestos en el experimento y en la simulación son muy similares. El CH₄ se oxida completamente a la misma temperatura, aunque a temperaturas elevadas el porcentaje oxidado experimentalmente es mayor que el mostrado en el modelo. En el caso del H₂S, comienza a oxidarse y también termina su conversión a menor temperatura experimentalmente, si bien la cantidad de SO₂ generada a partir de los 750 °C en adelante es idéntica a la simulada.

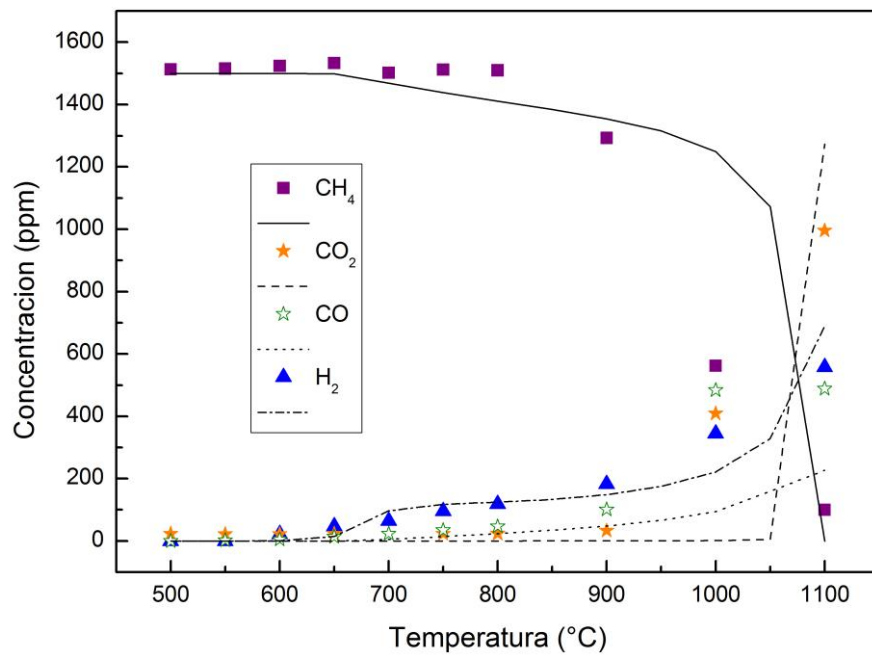


Figura 5.7: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 8 (Tabla 3.1).
Concentraciones CH₄, CO, CO₂ y H₂.

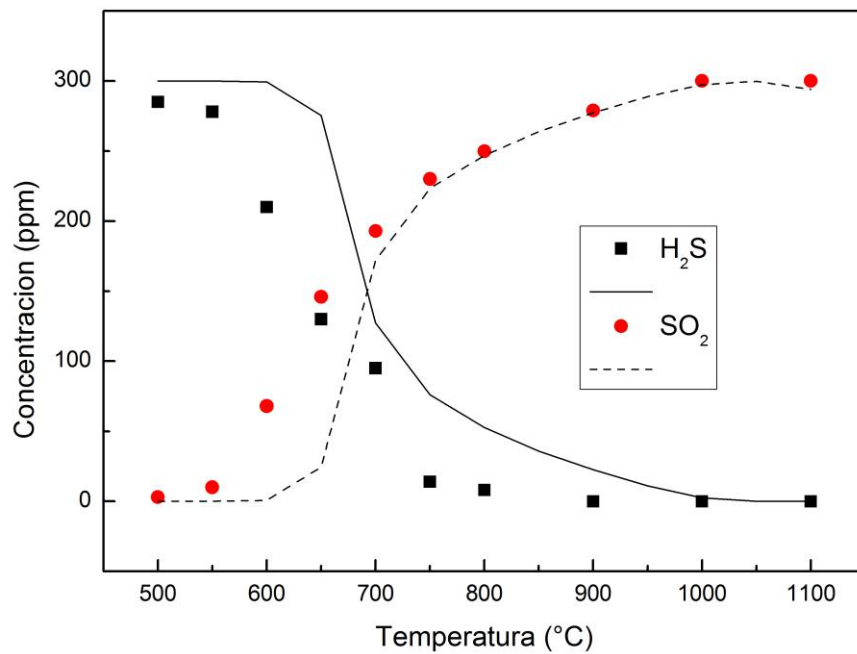


Figura 5.8: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 8 (Tabla 3.1).
Concentraciones H₂S y SO₂.

Finalmente, las Figuras 5.9 y 5.10 muestran las comparaciones entre los resultados teóricos y experimentales del experimento 9 en condiciones oxidantes. De igual manera a lo observado en los anteriores experimentos, las tendencias de los compuestos son muy parecidas, alcanzando la máxima similitud en este experimento de atmósfera oxidante. El CH_4 se consume totalmente de forma experimental apenas 50 °C antes que en la simulación. La cantidad de CO_2 generada es algo mayor que la reflejada en el modelo teórico. El comportamiento del H_2S y del SO_2 es similar al experimento anterior, siendo nuevamente las concentraciones teóricas de SO_2 idénticas a las experimentales a elevadas temperaturas.

Tras comparar los resultados experimentales obtenidos con los que el modelo predice, podría concluirse que el modelo reproduce razonablemente bien los resultados, por lo que podría emplearse en el diseño y optimización de procesos en casos reales. De este modo, se evitaría realizar un número elevado de experimentos con el consiguiente ahorro de materiales y tiempo.

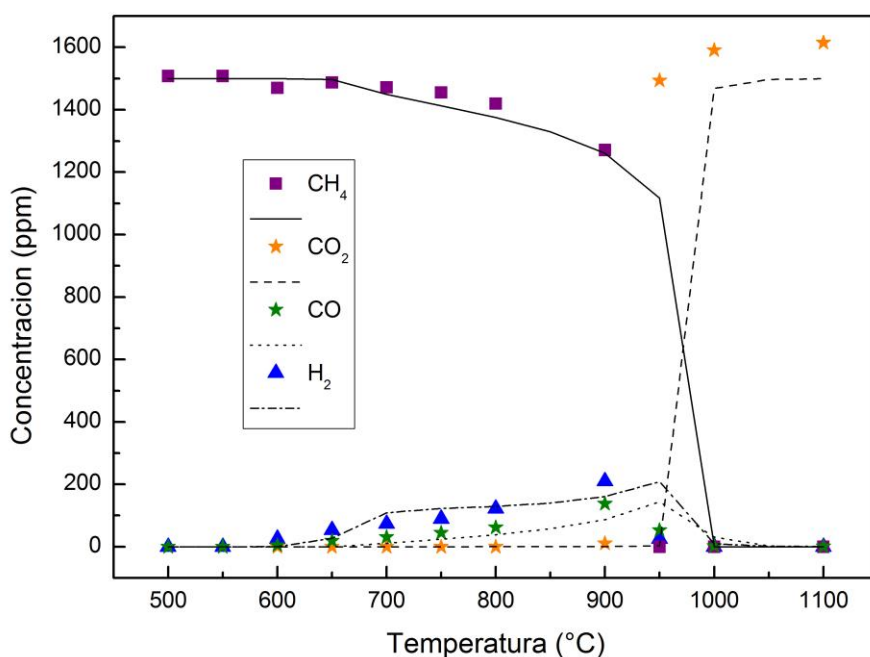


Figura 5.9: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 9 (Tabla 3.1).
Concentraciones CH_4 , CO , CO_2 y H_2 .

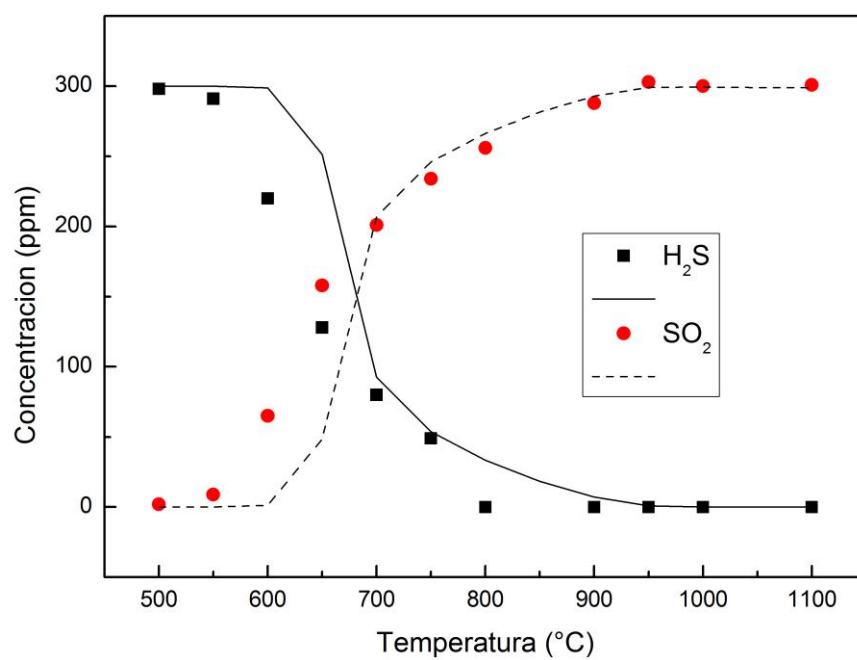


Figura 5.10: Comparación entre resultados teóricos con modelo cinético (líneas) y resultados experimentales (puntos) para el experimento 9 (Tabla 3.1).
Concentraciones H₂S y SO₂.

6 Conclusiones

Como resultado del estudio realizado en este trabajo de fin de grado sobre la influencia del H_2S en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano), se puede concluir lo siguiente:

La oxidación de H_2S presenta tendencias similares en los experimentos con y sin agua, descartando reacciones de terminación en las paredes del reactor.

La conversión de H_2S empieza a menores temperaturas en una atmósfera rica en oxígeno que en condiciones reductoras, con un mayor grado de conversión a SO_2 en condiciones oxidantes.

La oxidación de CH_4 comienza a la misma temperatura ($1025\text{ }^\circ\text{C}$) independientemente de la estequiometría, con un mayor grado de conversión conforme mayor es la presencia de O_2 .

La presencia de H_2S promueve la oxidación de CH_4 en condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes.

El H_2S se oxida totalmente a mayor temperatura en presencia de CH_4 comparado con su oxidación simple. Por otro lado, la conversión de H_2S a SO_2 no es total en condiciones reductoras (oxidantes para el H_2S), pudiendo estar compitiendo por el oxígeno disponible con el CH_4 o formando compuestos carbono-azufre a altas temperaturas.

La generación de H_2 es máxima en la oxidación conjunta de CH_4 y H_2S en condiciones estequiométricas y elevada en condiciones reductoras ($\lambda = 0.22$). En abundancia de oxígeno, sin embargo, el H_2 aparece durante la oxidación de CH_4 pero desaparece una vez oxidado el hidrocarburo.

Se ha usado un modelo disponible en el grupo del I3A donde se ha llevado a cabo este trabajo que, en general, ajusta bien los datos experimentales prediciendo las tendencias, por lo que podría ser utilizado para el diseño y optimización en casos reales.

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser de utilizad cuando se usa gas ácido como combustible, ayudando a la elección de las condiciones óptimas de oxidación del gas ácido en aplicaciones industriales.

7 Bibliografía

- [1] So Á, Valdez B, Schorr M, Carrillo M, Ramos R, Curiel M. *Materiales y corrosión en la Industria de gas natural*. En Valdez B, & Schorr M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 87-102.
- [2] Bongartz D., Ghoniem A.F. *Chemical kinetics mechanism for oxy-fuel combustion of mixtures of hydrogen sulfide and methane*. Combustion and flame, 2015, 162, 544-553.
- [3] Erdmann E., Ruiz L.A., Martínez J., Gutierrez J.P., Tarifa E. *Endulzamiento del gas natural con aminas. Simulación del proceso y análisis de sensibilidad paramétrico*. Avances en Ciencias e Ingeniería, 2012, 3, 389-101.
- [4] US Department of Energy, Report of Basic Research Needs for Clean and Efficient Combustion of 21st Century Transportation Fuels, 2006.
- [5] Zhou C., Sendt K., Haynes B.S. *Experimental and kinetic modelling study of H₂S oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34, 625-632.
- [6] Ortellado G.D., Gertiser A.A. *Proceso de azufre líquido (Proceso Claus)*. Procesos Fundamentales Fisicoquímicos y Microbiológicos. Universidad Tecnológica Nacional – U.T.N. Buenos Aires, 2009.
- [7] Gersen S., Mokhov A.V., Darneveil J.H., Levinsky H.B., Glarborg P. *Ignition-promoting effect of NO₂ on methane, ethane and methane/ethane mixtures in a rapid compression machine*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33, 433-440.
- [8] Gersen S., Vincent Martijn van Essen, Darneveil H., Hashemi H., C. L.Rasmussen, Christensen J.M., Glarborg P., Levinsky H.B. *Experimental investigation of the effect of H₂S addition to methane on the ignition and oxidation at high pressures*. Energy & Fuels, 2017, 31, 2175-2182.
- [9] H. Li, S. Li, Q. Ren, W. Li, M. Xu, J. Z. Liu, Q. Lu. *Experimental results for oxy-fuel combustion with high oxygen concentration in a 1MWth pilot-scale circulating fluidized bed*. Energy Procedia, 2014, 63, 362-371.
- [10] US Department of Energy, Report of carbon dioxide enhanced oil recovery: untapped domestic energy supply and long term carbon storage solution, 2010.
- [11] Bongartz D., Shanbhogue S.J., Ghoniem A.F. *Formation and control of sulfur oxides in sour gas oxy-combustion: Prediction using a reactor network model*. Energy & Fuels, 2015, 29, 7670-7680.
- [12] Jerzak W., Kuznia M., Szajding A. *Experimental studies and the chemical kinetics modelling of oxidation of hydrogen sulfide contained in biogas*. Procedia Engineering, 2016, 157, 222-229.
- [13] Chemkin-Pro. Release 17.2. Reaction Design: San Diego, 2016

[14] Abián M., Millera Á., Bilbao R., Alzueta M.U. *Impact of SO₂ on the formation of soot from ethylene pyrolysis*. Fuel, 2015, 159, 550-558.

[15] Song Y., Hashemi H., Christensen J.M., Zou C., Haynes B.S., Marshall P., Glarborg P. *An Exploratory Flow Reactor Study of H₂S Oxidation at 30-100 Bar*. International Journal of Chemical Kinetics, 2017, 49, 37-52.

Anexo A. Metodología experimental

El estudio experimental de la influencia del H_2S en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) ha sido realizado en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas a presión atmosférica (fase homogénea).

A.1 Instalación experimental

Los experimentos de investigación llevados a cabo se han desarrollado en una instalación experimental como la esquematizada en la Figura A.1. Esta instalación puede dividirse a su vez en tres partes principales que son el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases.

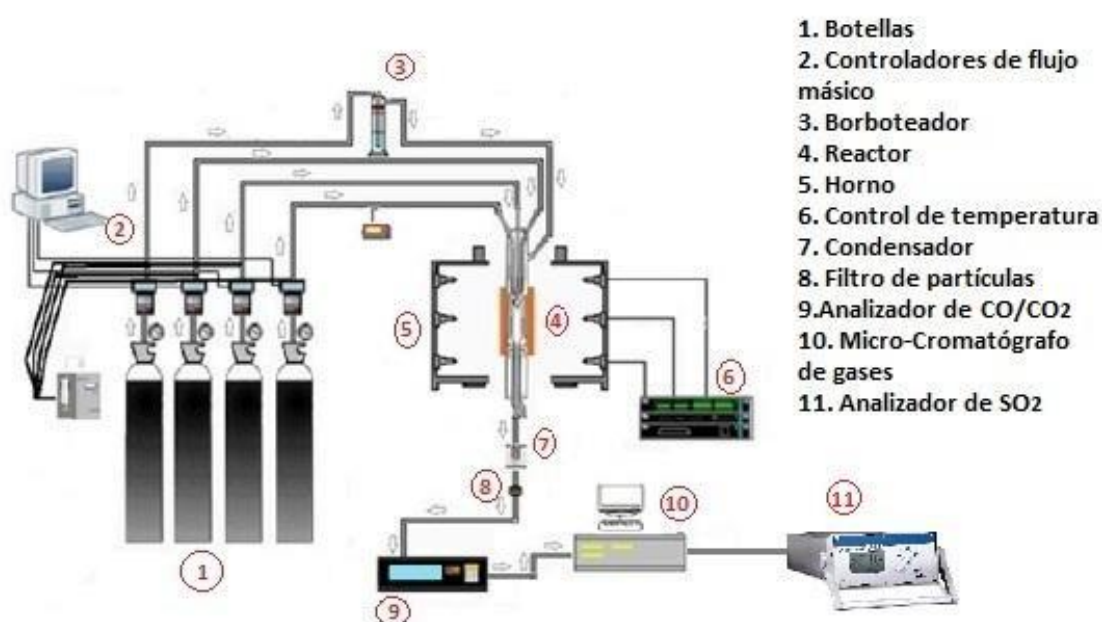


Figura A.1 Esquema de la Instalación experimental.

A.2 Sistema de alimentación

El sistema de alimentación consta de los equipos, los elementos y los accesorios necesarios para controlar el flujo de gases reactivos adecuado en cada experimento.

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son los propios gases de entrada, los controladores de flujo másico, el medidor de caudal volumétrico (burbujímetro), el borboteador y las conducciones necesarias para su correcta unión.

A.2.1 Gases

Los gases empleados en la realización de los experimentos de los que consta este TFG son H₂S, O₂, N₂ y CH₄, además de un gas patrón con cierto contenido en CO y CO₂ para la calibración del correspondiente analizador en continuo y de un gas patrón de SO₂ para la calibración del analizador en continuo de dióxido de azufre. Todos estos gases se encuentran almacenados en el laboratorio en botellas a presión.

Cada botella tiene un manorreductor con dos llaves reguladoras y con sus correspondientes indicadores de presión:

- Manómetro de alta, que muestra la presión del gas en el interior de la botella
- Manómetro de baja, que indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el controlador de flujo másico.

El regulador de presión de alta controla la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el regulador de baja reduce la presión de la línea a un valor establecido, en nuestro caso 4 bares aproximadamente.

Los gases empleados en los distintos experimentos se encuentran diluidos en N₂. En la Tabla A.1 se muestran las concentraciones de los gases utilizados.

Tabla A.1 Concentración de los gases en las botellas a presión

Gas	Pureza
H ₂ S	0,2% en N ₂
O ₂	0,45% y 1,8% en N ₂
N ₂	99,999%
CH ₄	1% en N ₂

Sabiendo la concentración inicial de los diferentes reactivos y tomando como base de cálculo un caudal total de mezcla de 1000 mLN/min, el caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos se obtiene en la ecuación Ec.A.1.

$$Q_i = \frac{C_{gi} * Q_t}{C_{oi}} \quad \text{Ec.A.1}$$

Donde:

- Q_i → Caudal de gas i en condiciones normales (mLN/min).
Q_t → Caudal total de gases en condiciones normales (mLN/min).
C_{gi} → Concentración inicial del gas i en cada experimento (ppm)
C_{oi} → Concentración del gas i en la botella a presión (ppm)

El caudal de N₂ en cada experimento se calcula como la diferencia entre el caudal total de entrada (1000mLN/min) y la suma de todos los caudales del resto de los gases reactivos en condiciones normales, expresión recogida en la ecuación Ec.A.2.

$$Q_{N_2} = Q_t - \sum Q_i \quad \text{Ec.A.2}$$

Los caudales se expresan en condiciones normales para utilizar siempre un mismo sistema de referencia. Para calcular el caudal real introducido de cada gas se emplea la ecuación de los gases ideales para la temperatura y presión del laboratorio, quedando la expresión de dicho caudal recogida en la ecuación Ec.A.3.

$$Q'(\text{mL}/\text{min}) = \frac{Q(\text{mLN}/\text{min}) * P_{\text{lab}}(\text{mmHg}) * T_N(\text{K})}{T_{\text{lab}}(\text{K}) * P_N(\text{mmHg})} \quad \text{Ec.A.3}$$

Donde:

T_{lab} → Temperatura en el laboratorio.

P_{lab} → Presión en el laboratorio.

T_N → Temperatura en condiciones normales ($T_N=273\text{K}$).

P_N → Presión en condiciones normales ($P_N=760\text{mmHg}$).

Este caudal resultante Q' será el que deberemos introducir al reactor siendo previamente controlado mediante controladores de flujo másico (apartado A.2.3.) y medido mediante el uso de un medidor de caudal volumétrico (burbujímetro), cuyo funcionamiento se detalla en el apartado A.2.4.

A.2.2 Borboteador

En los experimentos realizados es importante el suministro de una pequeña cantidad de vapor de agua, ya que a elevada temperatura se generan una gran cantidad de radicales y esto ayuda a evitar el efecto catalítico de recombinación de radicales en las paredes del reactor o *quenching*.

La inyección de vapor de agua se realiza pasando una corriente de nitrógeno por un borboteador que contiene agua (Figura A.2). Así, el nitrógeno se satura de agua y es introducido al reactor.



Figura A.2 Borboteador

La cantidad de agua arrastrada por la corriente de nitrógeno varía según las condiciones atmosféricas del laboratorio. Para determinarla, se aplica la ecuación Ec.A.7, obtenida a partir del modelo de Amagat, que supone la saturación de la corriente de gas cuya deducción se muestra a continuación:

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_T} = y_v \quad \text{Ec.A.4}$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2}} = y_v \quad \text{Ec.A.5}$$

$$Q_{H_2O}(1 - y_v) = Q_{N_2} y_v \quad \text{Ec.A.6}$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1 - y_v)}{y_v}} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_C^*} - 1} \quad \text{Ec.A.7}$$

Donde:

Q_{H_2O} → Caudal de agua introducido (mLN/min).

Q_{N_2} → Caudal de nitrógeno que entra al borboteador (mLN/min).

Q_T → Caudal total (mLN/min).

y_v → Fracción molar de vapor de agua.

P_{sr} → Presión del sistema de reacción o presión del laboratorio (mmHg).

P_C^* → Presión del vapor de agua a la temperatura del borboteador (mmHg).

La presión de vapor de agua se calcula a partir de la ecuación Ec.A.8 o ecuación de Antoine donde los parámetros son referentes al H_2O .

$$\ln P_C^* (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{\text{borboteador}} (K) + C} \quad \text{Ec.A.8}$$

Donde:

$A = 18,3036$

$B = 3816,44$

$C = -46,13$

$T_{\text{borboteador}} = T_{\text{lab}}$

Cabe destacar que este caudal de agua forma parte del caudal total introducido en el reactor establecido como 1000mLN/min. En experimentos donde se introducían dos corrientes de nitrógeno al reactor (oxidación individual de H_2S y oxidación individual de CH_4), bastaba con disminuir el caudal de nitrógeno de la corriente menor para compensar el caudal de vapor de agua generado en el borboteador. En los experimentos de oxidación de H_2S con CH_4 , el nitrógeno solo es introducido por una entrada (ya que las otras tres las ocupan CH_4 , H_2S y O_2), debiéndose ajustar este caudal para generar el correspondiente de H_2O (realizar sucesivas veces la Ec.A.7) y así seguir obteniendo 1000mLN/min como suma de todos los caudales entrantes.

A.2.3 Controladores de flujo másico

Para que el suministro de los gases al reactor sea constante a lo largo de todo el experimento, los caudales entrantes se regulan mediante controladores de flujo másico modelo 5850 TR de Brooks Instruments y de Bronkhorst High-Tech (Figura A.3). Estos controladores constan de un sensor de caudal, de una válvula de control y de un sistema de control electrónico integral.



Figura A.3 Controladores de flujo másico

El grado de apertura de los medidores se regula mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El porcentaje de apertura es introducido teniendo en cuenta la capacidad del controlador y el caudal de salida deseado. Finalmente, es necesario comprobar el caudal de salida del controlador para verificar si realmente es el deseado.

A.2.4 Medidor de caudal volumétrico (Burbujímetro)

Como se explicaba en el apartado anterior, la medición y verificación del caudal deseado se lleva a cabo con un burbujímetro, modelo Optiflow 650 de Agilent Technologies (Figura A.4).

El burbujímetro tiene un intervalo de medida comprendido entre 5-5000mL/min. El caudal volumétrico de gas se determina mediante un sensor que recoge el tiempo que una burbuja de jabón tarda en recorrer una determinada distancia. Con el fin de comprobar la no existencia de fugas a lo largo de la instalación, se miden los caudales individuales de cada gas, el caudal de mezcla reactante y también el caudal correspondiente a la mezcla de gases de salida del reactor.

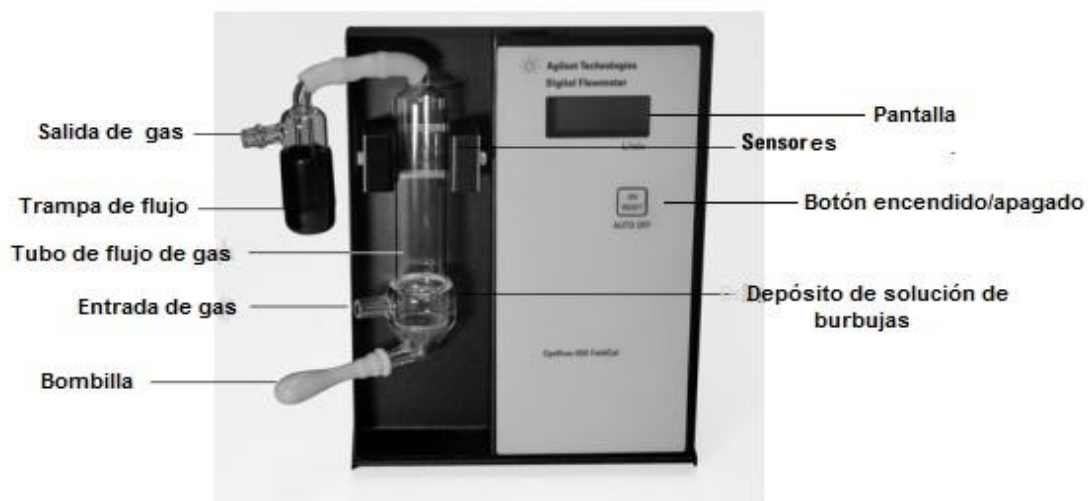


Figura A.4 Burbujímetro digital

A.2.5 Conducciones

Los tubos empleados para la conducción de gases tienen dimensiones de 6mm de diámetro exterior y 4mm de diámetro interior, y son de poliuretano y poliamida en su mayoría. Existen también tubos de teflón que son más resistentes y son empleados principalmente en las uniones con el reactor y en el transporte del H_2S . Las uniones se realizan con racores de acero inoxidable o de plástico, lineales o de tipo T.

Las líneas se encargan de conducir los gases hacia el reactor. Empiezan en los controladores de flujo másico y siguen hasta un panel de válvulas de tres vías como el mostrado en la Figura A.5. Por las válvulas individuales es posible hacer pasar el gas hacia el reactor o hacia el venteo. Del mismo modo, con la válvula inferior o de mezcla de gases, es posible hacer pasar la mezcla hacia los equipos o hacia el venteo.



Figura A.5 Panel de válvulas

A.3 Sistema de reacción

El sistema de reacción está constituido por el reactor de cuarzo de flujo pistón, el horno eléctrico y el sistema de control de temperatura en el horno.

A.3.1 Reactor

El reactor usado en los experimentos es un reactor de flujo de cuarzo que opera en condiciones de flujo pistón cuyo diseño fue propuesto por el grupo de Combustión y Control de Emisiones Perjudiciales de la Universidad Técnica de Dinamarca en 1996. El reactor consta de dos partes: cabeza y cuerpo (Figura A.6.), que se juntan y sellan empleando grasa de grafito para evitar fugas. Como puede observarse también en la Figura A.6, el reactor posee tres entradas superiores y una lateral por donde se introduce el nitrógeno saturado en agua. En la parte inferior, el reactor posee una entrada y una salida, introduciéndose por la primera el aire de refrigeración y obteniéndose por la segunda los gases producto de la combustión.

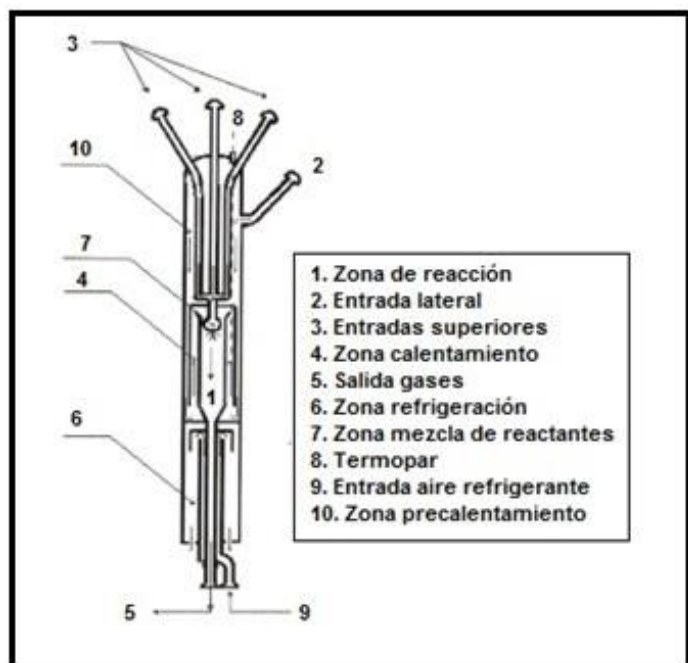


Figura A.6 Zonas del reactor de cuarzo

A.3.2 Horno

Para calentar la zona de reacción del reactor, se utiliza un horno eléctrico de tubo vertical abierto con potencia de 20kW, modelo TR-1, fabricado por Forns Hobersal (Figura A.7). Este horno posee tres zonas calefactoras independientes ofreciendo un perfil de temperatura uniforme en la zona de reacción. Las potencias de las resistencias de las zonas calefactoras se regulan a través de una unidad de control. El horno alcanza una temperatura máxima de 1150°C. Además, se emplean dos aislantes diferentes para evitar las pérdidas de calor. Un aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y lana

de vidrio que se coloca en la parte interna, superior e inferior del horno con el fin de cubrir la holgura existente entre horno y reactor.



Figura A.7 Horno eléctrico

A.3.3 Sistema de control de temperatura

La temperatura del horno es controlada por una unidad de control fabricada por Forns Hobersal. Consiste en una caja que cuenta con tres controladores PID encargados de regular la temperatura del horno. En la Figura A.8 puede verse la unidad de control con sus correspondientes mandos. En cada uno de los programadores digitales se introduce el *set-point* correspondiente a la temperatura deseada en el horno.



1. Interruptor general
2. Interruptor puesta en marcha zona 1. Inferior
3. Programador digital zona 1
4. Piloto indicador calefacción zona 1
5. Interruptor puesta en marcha zona 2. Central
6. Programador digital zona 2
7. Piloto indicador calefacción zona 2
8. Interruptor puesta en marcha zona 3. Superior
9. Programador digital zona 3
10. Piloto indicador calefacción zona 3

Figura A.8 Sistema de control de temperatura

Además se dispone de un perfil de temperaturas determinado experimentalmente para conseguir una temperatura constante en el reactor. La representación de la temperatura en función de la longitud del reactor aparece en la Figura A.9.

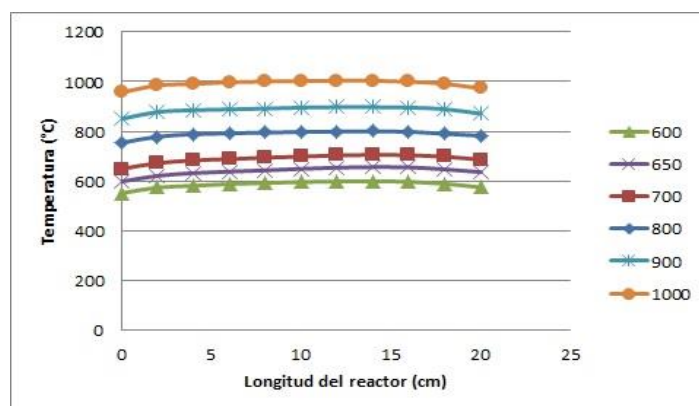


Figura A.9 Perfil de temperatura del reactor

Los valores de temperatura en función de la posición del reactor, siendo la posición 0 cm la parte superior del reactor y 20 cm la inferior, se recogen en la Tabla A.2.

Tabla A.2 Valores numéricos del perfil de temperatura

Temp.teórica = 600 °C		Temp.teórica = 650 °C		Temp.teórica = 700 °C	
[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]
0	552	0	599	0	650
2	575	2	622	2	673
4	582	4	633	4	684
6	589	6	639	6	689
8	593	8	644	8	695
10	597	10	650	10	699
12	599	12	655	12	704
14	600	14	657	14	706
16	598	16	656	16	705
18	590	18	648	18	699
20	576	20	637	20	687
Temp.teórica = 800°C		Temp.teórica = 900 °C		Temp.teórica = 1000°C	
[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]
0	755	0	851	0	957
2	779	2	878	2	985
4	789	4	886	4	991
6	793	6	889	6	998
8	796	8	892	8	1001
10	798	10	896	10	1003
12	800	12	898	12	1004
14	801	14	898	14	1004
16	799	16	896	16	1000
18	791	18	890	18	992
20	783	20	872	20	973

A.4 Sistema de detección y análisis de gases

Antes de medir la concentración de los gases de salida del reactor en los distintos equipos debemos acondicionar el caudal de estos gases para no ocasionar daños ni interferir en los resultados de los análisis. Por otro lado, en la tabla A.3 se muestran los gases analizados y el equipo empleado para su correspondiente análisis.

Tabla A.3 Gases y equipos utilizados en los experimentos

Gas analizado	Equipo de análisis
Dióxido de azufre (SO ₂)	Analizador de gas X-STREAM XE
Monóxido de carbono(CO)	Micro-Cromatógrafo/ Analizador de gas CO/CO ₂
Dióxido de carbono (CO ₂)	Micro-Cromatógrafo/ Analizador de gas CO/CO ₂
Hidrógeno (H ₂)	Micro-Cromatógrafo de gases
Metano (CH ₄)	Micro-Cromatógrafo de gases
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	Micro-Cromatógrafo de gases

A.4.1 Condensador y portafiltros

El condensador disponible consiste básicamente en un vaso de vidrio con encamisado en las paredes (Figura A.10), el cual se llena con agua líquida y una botella de agua congelada.

Tras atravesar el condensador, los gases resultantes atraviesan un filtro con el objetivo de retener posibles partículas sólidas que hayan podido formarse durante la reacción. El filtro es colocado en un portafiltros de acero inoxidable (Figura A.11). Los papeles de filtros empleados en los experimentos son de microfibra de vidrio borosilicato con 0,45 mm de espesor y 0,7 μ m de poro.



Figura A.10 Condensador



Figura A.11 Portafiltros

A.4.2 Micro-Cromatógrafo de gases

El modelo del Micro-GC disponible en el laboratorio es el 3000A de Agilent (Figura A.12). Indicando en el software de control (Soprane) el número de mediciones que se desea realizar, las tomas de datos se llevan a cabo automáticamente almacenándose posteriormente en la memoria.

El equipo cuenta con cuatro módulos diferentes: OV1 para detectar hidrocarburos y oxigenados, PLOTU para detectar CO₂ e hidrocarburos ligeros, Stabilwax que detecta compuestos oxigenados y Molsieve encargado de detectar gases permanentes como N₂, O₂ o CH₄. Los tres primeros usan He como gas portador mientras que el último usa Ar.

El análisis de los gases puede dividirse en tres pasos: inyección, separación y detección. Puede destacarse el uso de la técnica backflush en los módulos B, C y D, que consiste en el uso de una precolumna para separar los compuestos indeseables. El tiempo que tarda la precolumna en girar para expulsar los gases no deseados se denomina tiempo de backflush.



Figura A.12 Micro-cromatógrafo de gases

A.4.3 Analizador de gas (CO/CO₂)

El modelo de analizador que se encuentra en el laboratorio es el URAS 14, perteneciente a la casa comercial ABB Advance Optima (Figura A.13).

El equipo dispone de una bomba para introducir un caudal de gases constante a la celda de análisis. Antes de cada experimento se realizará la calibración del equipo, primero empleando nitrógeno (calibración cero) y luego empleando un gas patrón con 1500 ppm de CO y 1500 ppm de CO₂. Durante el experimento, el equipo muestra de manera continua la concentración en ppm de los gases mencionados anteriormente.



Figura A.13 Analizador de CO/CO₂

A.4.4 Analizador de gas (SO₂)

Empleando un detector ultravioleta, el analizador de gases X-STREAM XE analiza los gases de salida del reactor con el fin de detectar SO₂ y mostrar su concentración en ppm. Como el analizador en continuo descrito en el apartado anterior, es necesaria una previa calibración del equipo, tanto con nitrógeno (calibración cero) como con un gas patrón (2000 ppm). El equipo se muestra en la Figura A.14.



Figura A.14 Analizador de SO₂

Anexo B. Procedimiento experimental

Para estudiar la influencia del H_2S en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (CH_4) se llevan a cabo experimentos en un reactor de flujo de cuarzo que opera en condiciones de flujo pistón, a temperaturas comprendidas en un intervalo entre 400 y 1100°C, y para distintas estequiometrías, desde condiciones reductoras ($\lambda=0,3$) hasta condiciones oxidantes ($\lambda=2$).

B.1 Preparación de los equipos

Para que los resultados experimentales sean viables es necesario asegurar que los equipos se encuentren en las condiciones adecuadas. De esta manera, antes de empezar el experimento debe procederse a la calibración de los equipos.

El micro-cromatógrafo de gases ya contaba con una calibración previa y no hacía falta volver a calibrarlo cada experimento. Únicamente se efectuaban varios pinchazos con N_2 a modo de limpieza de las columnas.

Para el calibrado del analizador de CO/CO_2 primero se deja pasar una corriente de N_2 y se efectúa la calibración cero. Seguidamente, se deja pasar un gas patrón que contiene, entre otros gases, CO y CO_2 ambos con una concentración de 1500 ppm para realizar la calibración final.

El calibrado del analizador de SO_2 se realiza de manera similar. Primero se deja pasar una corriente de N_2 para realizar la calibración cero. A continuación, se deja pasar un gas patrón con una concentración de SO_2 de 2000 ppm y se efectúa la calibración final del equipo.

B.2 Realización de los experimentos

1. Calcular el caudal real de cada gas que se necesita introducir en función de las condiciones del experimento (presión y temperatura).
2. Puesta en marcha de las campanas extractoras.
3. Verificar las conexiones de las botellas a los medidores.
4. Abrir las botellas de los gases reactantes.
5. Medir los caudales necesarios de cada gas reactante, para lo cual se ajusta la apertura de la válvula de control de flujo másico y se comprueba que el caudal suministrado es el deseado con el burbujímetro.
6. Los equipos de análisis se conectan en serie: micro-cromatógrafo de gases, analizador de CO/CO_2 (en experimentos con CH_4) y analizador de SO_2 (en experimentos con H_2S).
7. Se procede al cambio del filtro y colocación de una botella con agua congelada en el condensador. Además se pone en marcha el sistema de refrigeración mediante aire comprimido.

8. Terminada la calibración y asegurado que todas las conexiones están correctas se puede empezar la toma de datos, empezando desde temperatura ambiente hasta los 1100°C.
9. Para la toma de datos se espera a que la temperatura y la concentración de los compuestos sean completamente estables.
10. En el micro-cromatógrafo de gases se hacen varios muestreos hasta que la concentración de los gases quede homogénea y los resultados sean fiables. Cada análisis tiene una duración de 100 segundos.
11. Se anotan los valores de concentración obtenidos para CO, CO₂ y SO₂ (cuando se produzcan las reacciones correspondientes y se introduzcan CH₄ y H₂S) leídos en el analizador de CO/CO₂ y en el analizador de SO₂.
12. Cuando ya se ha realizado en análisis completo para una temperatura, se sube la temperatura en el controlador hasta el siguiente valor deseado, se espera hasta que la temperatura se estabilice y se vuelve a empezar el proceso de toma de datos descrito.
13. Terminado el experimento, se cierran las botellas de gases, se apaga el horno y los distintos equipos.

Anexo C. Resultados experimentales parciales

En este anexo se muestran unas fichas con las condiciones en las que se ha realizado cada experimento y los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

El tiempo de residencia (τ) en la zona de reacción se calcula aplicando la ecuación Ec.C.1.

$$\tau(s) = \frac{V_{sr}}{Q_T(P_{sr}, T_{sr})} \quad \text{Ec.C.1}$$

Donde:

- V_{SR} → Volumen del reactor = 11,89 cm³
- P_{SR} → Presión en el reactor = 1013,25 mbar
- T → Temperatura del reactor en (K)
- Q_T → Caudal de alimentación al reactor (mL/min)

El tiempo de residencia para cada temperatura alcanzada por el horno durante los experimentos que se han llevado a cabo, teniendo en cuenta un caudal normal de 1000 mLN/min, se recoge en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Tiempos de residencia

Temperatura (°C)	τ (s)	Temperatura (°C)	τ (s)
400	0,29	750	0,19
450	0,27	800	0,18
500	0,25	850	0,17
550	0,24	900	0,17
600	0,23	950	0,16
650	0,21	1000	0,15
700	0,20	1100	0,14

C.1 Oxidación de H₂S

C.1.1 Experimento 1

Experimento n°: 1

T^a Ambiente: 19 °C

P Ambiente: 752 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla C.2: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 1 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	117	126	0.45
N ₂ (1)	543	587	99.999
N ₂ (2)	90	97	99.999
H ₂ S	250	270	0.2
TOTAL	1000	1080	-

Tabla C.3: Resultados experimento 1 (Tabla 3.1)

T ^a (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	443	4	0
600	436	7	0
650	405	18	0
700	304	99	0
750	59	311	68
800	8	394	123
850	0	407	133
900	0	410	137
950	0	410	125
1000	0	407	125
1100	0	377	280

C.1.2 Experimento 2

Experimento n°: 2

Tª Ambiente: 18 °C

P Ambiente: 748 mmHg

Intervalo de Tª estudiado: 600 – 1100 °C

Tabla C.4: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 2 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q_N (mL/min)	Q_{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	117	126	0.45
N ₂ (1)	543	588	99.999
N ₂ (2)	90	97	99.999
H ₂ S	250	271	0.2
TOTAL	1000	1082	-

Tabla C.5: Resultados experimento 2 (Tabla 3.1)

Tª (°C)	H₂S ppm	SO₂ ppm	H₂ ppm
600	415	4	0
650	394	12	0
700	301	106	0
750	44	329	44
800	8	384	104
850	0	385	91
900	0	386	67
950	0	386	47
1000	0	387	29
1050	0	386	44
1100	0	379	103

C.1.3 Experimento 3

Experimento n°: 3

T^a Ambiente: 24 °C

P Ambiente: 745 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 300 – 1100 °C

Tabla C.6: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 3 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q_N (mL/min)	Q_{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	83	92	1.8
N ₂ (1)	542	601	99.999
N ₂ (2)	125	139	99.999
H ₂ S	250	277	0.2
TOTAL	1000	1109	-

Tabla C.7: Resultados experimento 3 (Tabla 3.1)

T^a (°C)	H₂S ppm	SO₂ ppm	H₂ ppm
300	482	1	0
400	482	2	0
500	482	4	0
550	475	5	0
575	357	138	0
600	155	342	50
625	55	444	78
650	0	500	99
700	0	500	74
750	0	500	13
800	0	500	0
850	0	500	0
900	0	500	0
1000	0	500	0
1100	0	500	0

C.2 Oxidación de CH₄

C.2.1 Experimento 4

Experimento n°: 4

T^a Ambiente: 22 °C

P Ambiente: 741 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 500 – 1100 °C

Tabla C.8: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 4 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	167	185	0.45
N ₂ (1)	200	222	99.999
N ₂ (2)	486	539	99.999
CH ₄	147	163	1.02
TOTAL	1000	1109	-

Tabla C.9: Resultados experimento 4 (Tabla 3.1)

T ^a (°C)	CH ₄ ppm	CO ₂ ppm	CO ppm	H ₂ ppm
500	1461	21	0	0
600	1494	20	0	0
700	1489	17	0	0
800	1493	19	0	0
900	1469	17	1	0
1000	1467	21	2	0
1050	1470	28	3	40
1100	1470	40	13	81

C.2.2 Experimento 5

Experimento n°: 5

T^a Ambiente: 22 °C

P Ambiente: 741 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 500 – 1100 °C

Tabla C.10: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 5 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	167	185	1.8
N ₂ (1)	200	222	99.999
N ₂ (2)	486	539	99.999
CH ₄	147	163	1.02
TOTAL	1000	1109	-

Tabla C.11: Resultados experimento 5 (Tabla 3.1)

T ^a (°C)	CH ₄ ppm	CO ₂ ppm	CO ppm	H ₂ ppm
500	1488	0	0	0
600	1502	0	0	0
700	1499	0	0	0
800	1502	0	4	0
900	1493	0	2	0
1000	1490	8	6	21
1050	0	1539	53	331
1100	0	1535	63	371

C.2.3 Experimento 6

Experimento n°: 6

T^a Ambiente: 23 °C

P Ambiente: 743.5 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 800 – 1100 °C

Tabla C.12: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 6 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q_N (mL/min)	Q_{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	333	369	1.8
N ₂ (1)	360	410	99.999
N ₂ (2)	160	166	99.999
CH ₄	147	163	1.02
TOTAL	1000	1108	-

Tabla C.13: Resultados experimento 6 (Tabla 3.1)

T^a (°C)	CH₄ ppm	CO₂ ppm	CO ppm	H₂ ppm
800	1507	0	0	0
900	1522	0	2	0
950	1488	0	2	0
1000	1457	8	7	21
1025	0	1601	2	0
1100	0	1609	1	0

C.3 Oxidación de CH₄ y H₂S

C.3.1 Experimento 7

Experimento n°: 7

T^a Ambiente: 22.5 °C

P Ambiente: 744 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 500 – 1100 °C

Tabla C.14: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 7 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	167	184	0.45
H ₂ S	150	166	0.2
N ₂	536	593	99.999
CH ₄	147	163	1.02
TOTAL	1000	1106	-

Tabla C.15: Resultados experimento 7 (Tabla 3.1)

T ^a (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	CH ₄ ppm	CO ₂ ppm	CO ppm	H ₂ ppm
500	279	2	1508	22	0	0
600	273	2	1516	23	0	0
650	253	18	1537	22	1	0
700	177	75	1504	22	5	32
750	132	138	1517	22	12	58
800	85	177	1503	23	23	94
900	0	207	1433	26	45	151
1000	0	231	1280	49	109	263
1100	0	190	1216	143	194	406

C.3.2 Experimento 8

Experimento n°: 8

T^a Ambiente: 22.5 °C

P Ambiente: 744 mmHg

Intervalo de T^a estudiado: 500 – 1100 °C

Tabla C.16: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 8 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	167	184	1.8
H ₂ S	150	166	0.2
N ₂	536	593	99.999
CH ₄	147	163	1.02
TOTAL	1000	1106	-

Tabla C.17: Resultados experimento 8 (Tabla 3.1)

T ^a (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	CH ₄ ppm	CO ₂ ppm	CO ppm	H ₂ ppm
500	285	3	1513	23	0	0
600	210	68	1524	22	0	22
650	130	146	1533	23	0	47
700	95	193	1502	23	0	65
750	14	230	1512	23	0	96
800	8	250	1510	24	0	119
900	0	279	1293	33	0	183
1000	0	300	562	409	569	345
1100	0	300	100	996	522	558

C.3.3 Experimento 9

Experimento n°: 9

Tª Ambiente: 23 °C

P Ambiente: 743.5 mmHg

Intervalo de Tª estudiado: 500 – 1100 °C

Tabla C.18: Resumen de compuestos, caudales y concentraciones de las botellas para el experimento 9 (Tabla 3.1)

Compuesto	Q_N (mL/min)	Q_{CORREGIDO A TLAB Y PLAB} (mL/min)	Concentración Botella %
O ₂	333	369	1.8
H ₂ S	150	166	0.2
N ₂	370	410	99.999
CH ₄	147	163	1.02
TOTAL	1000	1108	-

Tabla C.19: Resultados experimento 9 (Tabla 3.1)

Tª (°C)	H₂S ppm	SO₂ ppm	CH₄ ppm	CO₂ ppm	CO ppm	H₂ ppm
500	298	2	1508	36	0	0
550	291	9	1508	22	0	0
600	220	65	1470	19	5	26
650	128	158	1487	18	19	54
700	80	201	1472	18	31	74
750	49	234	1455	18	45	90
800	0	256	1420	19	62	122
900	0	288	1271	25	138	210
950	0	303	0	1494	53	26
1000	0	300	0	1591	2	0
1100	0	301	0	1615	1	0

Anexo D. Software Chemkin-Pro

D.1 Introducción

Para realizar la simulación del proceso de oxidación de H_2S y CH_4 , tanto por separado como de manera conjunta, se ha utilizado el software CHEMKIN-PRO. Este software es capaz de resolver problemas que involucren modelos químicos complejos con cinéticas que pueden estar compuestas por muchas reacciones y especies químicas. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea. En este trabajo se ha utilizado la versión comercial CHEMKIN-Pro [13], de la compañía Reaction Design.

D.2 Estructura del programa

GAS-PHASE KINETICS Pre-processor es un programa que lee una descripción simbólica del mecanismo de reacción en fase gas y extrae los datos termodinámicos necesarios de cada especie involucrada en el mecanismo. Para la ejecución del programa se necesitan dos ficheros:

Fichero Gas Phase Chemistry: En él se introducen las reacciones que componen el mecanismo de reacción. Este fichero debe incluir los elementos y especies que intervienen en el mecanismo de reacción y la descripción del mismo. En la descripción de las reacciones, se deben incluir los tres coeficientes de la ecuación de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción.

Fichero Thermodynamic Data: Base de datos que incluye toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. La base de datos debe contener una serie de datos para cada especie química en un formato específico.

Cuando el mecanismo cinético y los datos termodinámicos se han introducido en el formato adecuado, se ejecuta el Pre-processor para producir el GAS-PHASE KINETICS Linking File, que contiene toda la información química requerida respecto a la cinética en fase gas del problema (elementos, especies y reacciones). Este fichero tiene que crearse para cualquier tipo de aplicación o modelo de reactor de Chemkin-Pro que se quiera realizar.

El software CHEMKIN-Pro permite simular multitud de modelos de reactor (CHEMKIN Application): reactores de flujo-pistón (PFR), de mezcla perfecta (CSTR), motores de combustión interna (MACI) entre otros. Para este trabajo se utiliza el modelo de reactor de flujo pistón. Según el modelo de reactor elegido, el usuario debe especificar unas condiciones del proceso determinadas (Application Input). En este estudio se considera un modelo de presión y temperatura constantes, por lo que para cada simulación se requiere especificar las siguientes condiciones de operación del proceso: temperatura, presión, concentración y caudal de gases reactantes así como dimensiones del reactor (longitud y diámetro). El análisis de temperaturas puede hacerse según dos modelos distintos:

Con perfil de temperaturas. Para cada temperatura de análisis, se introduce el perfil de temperaturas completo a lo largo de la longitud del reactor.

Con temperatura constante. Se establece que la zona de reacción es isoterma, suponiendo que las zonas anterior y posterior se encuentran a una temperatura muy baja a la que no se produce reacción.

El modelo de temperatura constante requiere menos coste computacional ya que en una única resolución se puede realizar toda la simulación mientras que para el modelo de perfil de temperaturas se debe resolver para cada temperatura por separado.

El tratamiento de datos (Text Output), una vez realizado el cálculo de cada caso particular, el software CHEMKIN-Pro permite analizar los resultados a través del propio programa, ya que dispone de un post-procesador para representar los datos de forma gráfica o bien mediante un post-procesador externo (como puede ser Microsoft Excel), donde se obtendrán todos los datos del proceso que se deseen de una forma numérica, que requerirán un posterior tratamiento. La opción elegida fue la de un post-procesador externo, concretamente Microsoft Excel 2010 ya que el resto de los datos del trabajo se encontraban en dicho formato.

El software también ofrece otras herramientas, como el análisis de la velocidad de reacción (Reaction Path Analyzer Tool), que permite comparar la importancia de cada reacción con respecto al conjunto de reacciones en que interviene una especie determinada y todo ello con respecto al mecanismo global de reacción planteado en el modelo. Esto permite identificar los caminos preferenciales por los que transcurre un mecanismo de reacción para unas condiciones determinadas.

Anexo E. Mecanismo de reacción

E.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo cinético químico utilizado se desarrolló en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón (I3A) por Abián y cols. [14].

A continuación, en el apartado D.2, se muestran todas las reacciones añadidas al mecanismo de Abián y cols. Con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada (Ec. D.1) que se utiliza para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

$$k = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad \text{Ec.D.1}$$

Donde:

A = Factor pre-exponencial [mol,cm,s,K].

β = Exponente de temperatura.

E_a = Energía de activación [cal/mol].

T = Temperatura [K].

R = Constante universal de los gases (1,989 cal/mol K).

E.2 Reacciones

Sub- mecanismo de reacción añadido al de Abián y cols., siendo las unidades de la ecuación de Arrhenius: mol, cm, s, cal y K.

Reacción	A	β	E _A	Fuente
SH+H2O2=H2S+HO2	5.6E4	2.82	8668	[15]
H2S+HO2=HSO+H2O	1.0E0	3.29	6224	[15]
SH+HO2=H2S+O2	3.8E4	2.78	-1529	[15]
H2S+O2=HSO+OH	1.0E11	0.0	49100	[15]
H2S+O3=SO2+H2O	5.3E8	1.66	11665	[15]
H2S+O3=HOSO+OH	1.1E3	2.77	11369	[15]
H2S+SO=SH+HSO	5.4E3	3.21	26824	[15]
H2S+SO=SH+HOS	1.0E13	0.0	36500	[15]
H2S+SO2=S2O+H2O	1.7E6	1.86	37740	[15]
S+H+M=SH+M	6.2E16	-0.6	0	[15]
SH+O=S+OH	1.8E12	0.0	0	[15]
SH+O=S+OH	4.3E11	0.724	0	[15]
SH+OH=HOS+H	1,00E+13	0.0	7400	[15]
SH+HO2=SO+H2O	3.2E2	2.58	-2071	[15]
S+H2O2=SH+HO2	4.1E6	2.2	12619	[15]
SH+O2=S+HO2	4.7E6	2.02	36913	[15]
SH+O2=SO+OH	7.5E4	2.05	16384	[15]
SH+O2=SO2+H	1.5E5	2.12	11020	[15]
SH+O2(+M)=HSO(+M)	8.7E14	-0.26	298	[15]
SH+O3=HSO+O2	5.7E12	0.0	556	[15]
SH+H2O2=HSOH+OH	9.5E3	2.8	9829	[15]

$S+HO_2=SO+OH$	5.7E13	0.0	0	[15]
$HSO+O_2=SO+HO_2$	6.4E5	2.63	19013	[15]
$HSO+O_2=SO+HO_2$	2.9E1	3.2	14529	[15]
$HSO+O_2=HSO_2+O$	8.4E-7	5.1	11312	[15]
$HSO+O_3=SH+O_2+O_2$	1.5E12	0.0	2230	[15]
$HSO+O_3=HSO_2+O_2$	1.3E12	0.0	2230	[15]
$HSO+O_3=SO+OH+O_2$	5.0E0	3.6	7191	[15]
$SH+SH(+M)=H_2S_2(+M)$	9.0E11	0.16	-1432	[15]
$H_2S+S(+M)=H_2S_2(+M)$	6.4E7	1.28	-478	[15]
$H_2S_2+SH=HS_2+H_2S$	6.4E3	2.98	-1480	[15]
$HS_2+H=SH+SH$	9.7E7	1.62	-1030	[15]
$HS_2+H=SH+SH$	1.6E18	-0.98	261	[15]
$HS_2+O_2=S_2+HO_2$	8.4E1	2.95	7071	[15]
$HS_2+O_2=HSO+SO$	6.6E3	1.9	7071	[15]
$HS_2+SH=S_2+H_2S$	6.3E3	3.05	-1105	[15]
$HSOO=HSO_2$	1.0E13	0.0	0	[15]